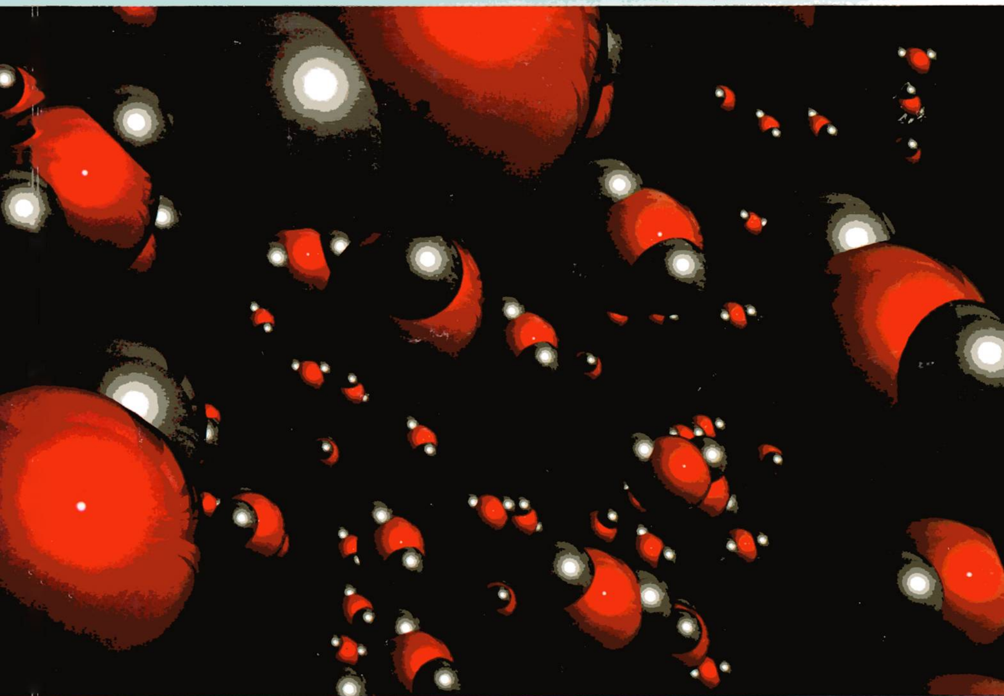
nMa

nacionalinė moksleivių akademija

CHEMIJA

2006

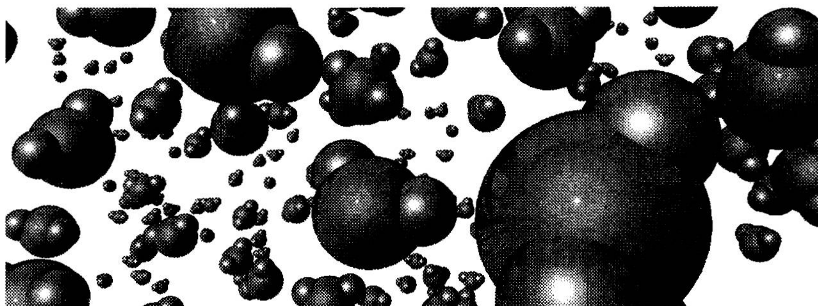
CHEMIJOS OLIMPIADŲ UŽDUOTYS



BPD

Nacionalinė moksleivių akademija

Chemija



Chemijos olimpiadų užduotys

Sudarytojai: V.Navickas, P.L.Tamošiūnas, E.Butkus

Vilnius, 2006

Viršelio autorius:

© Karolis Narkevičius

Sudarytojai:

© Vaidotas Navickas, Vilniaus universitetas
© Paulius Lukas Tamošiūnas, Vilniaus universitetas
© Prof.habil.dr. Eugenijus Butkus, Vilniaus universitetas

Projekto „Nacionalinė moksleivių akademija" autorė:

Doc.dr. Bronė Narkevičienė, Kauno technologijos universitetas

Redaktorė:

Genovaitė Gudonienė

ISBN 9955-9894-2-4

Įvadas

Chemija yra mokslas apie medžiagas ir jų kitimus. Mokyklos chemijos kurse nagrinėjami įvairūs chemijos klausimai – junginių sandara, gavimas, reaktyvumas ir panaudojimas. Siekiant giliau suvokti chemijos dėsningumus nagrinėjama ne tik faktinė medžiaga, bet ir teoriniai chemijos klausimai. Daugelis dėsnių susiję įvairiais kiekybiniais sąryšiais, todėl medžiagos išmokimas paprastai remiasi įvairiais skaičiavimo uždaviniais. Šio uždavinyno tikslas – padėti giliau suprasti ir išmokti vidurinės mokyklos chemijos kurso medžiagą sprendžiant įvairius chemijos uždavinius. Užduotys kūrybinės, skatinančios mąstyti ir suvokti įvairių chemijos temų medžiagą. Kai kurios užduotys primena valstybinio egzamino sudėtines užduotis, todėl neabejotinai gali būti kaip šaltinis tokiam egzaminui pasirengti.

Šiame leidinyje surinkti uždaviniai iš Lietuvos (L), Baltijos šalių (B) ir tarptautinių chemijos olimpiadų (T), vykusių 2000-2005 metais. Uždavinynas sudarytas iš dviejų skyrių – neorganinės ir bendrosios bei organinės chemijos užduotys. Kiekviename skyriuje pateikti klausimai ir užduotys tokia tvarka – Lietuvos, Baltijos šalių ir tarptautinių olimpiadų. Uždavinynu galima naudotis ir savarankiškai, nes pateikiami uždavinių sprendimai, kuriuos pasiūlė jų sudarytojai. Tačiau reiktų atkreipti dėmesį į tai, kad kai kuriais atvejais galimi ir kiti sprendimai.

Leidinys skirtas moksleiviams, kurie rengiasi Nacionalinės moksleivių akademijos sesijoms, olimpiadoms, taip pat visiems besidomintiems chemija.

Užduotis parengė: G.Bagdžiūnas, E.Butkus, G.Dienys, R.Raudonis, P.L.Tamošiūnas, V.Navickas, R.Vaitkus, E.Orentas, D.Žmuidzinavičius, L.Riauba, P.Japertas, Ž.Daunoravičius, L.Vilčiauskas, E.Gaidamauskas, D.Plaušinaitis, L.Zakrys, R.Sukackaitė, A.Vėlyvis, G.Baltrūnas, A.Teišerskis, G.Rozovskis, A.Žilinskas.

Turinys

Neorganinės ir bendrosios chemijos užduotys

1(L). Per parą žmogaus skrandyje maistui virškinti išsiskiria apie 800 ml skrandžio sulčių, kurių tankis 1,065 g/ml. Skrandžio sultyse druskos rūgšties masės dalis yra apie 0,45 %. Kiek masės valgomosios druskos (NaCl) per parą žmogaus organizmas suvartoja skrandžio sulčių gamybai?

2(L). Norėdamas nustatyti magnio ir cinko lydinio kiekybinę sudėtį, moksleivis šio lydinio mėginį sudegino deguonies pertekliuje, surinko ir pasvėrė degimo produktus. Po to tokios pat masės lydinio mėginį sudegino chloro pertekliuje, vėl surinko ir pasvėrė degimo produktus. Degimo chlore produktų masė buvo du kartus didesnė už degimo deguonyje produktų masę. Kiek magnio masės dalis (%) yra lydinyje?

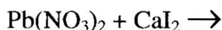
3(L). Kokios masės ličio gabalėlį reikia įmesti į 100 g vandens, norint po reakcijos gauti 10 % ličio hidroksido tirpalą?

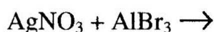
4(L). Į labai didelį kiekį vandens įpylus 1 molį (18 g) vandens, visas tūris padidėja 18 g: 1 g/ml = 18 ml. Tai vandens molinis tūris. Į labai didelį kiekį etanolio (C_2H_5OH) įpylus 1 molį (46 g) etanolio, visas tūris padidėja 46 g: 0,79 g/ml = 58,2 ml. Tai etanolio molinis tūris.

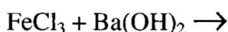
Tačiau į labai didelį kiekį etanolio įpylus 1 molį vandens, visas tūris padidėja ne 18 ml, o tik 14 ml. Atvirkščiai, į labai didelį kiekį vandens įpylus 1 molį etanolio, tūris padidėja ne 58,2 ml, o tik 54 ml. Į labai didelį kiekį vandens subėrus 1 molį (120,3 g) $MgSO_4$ kristalų, kurių tankis 2,66 g/ml, bendras tūris ne padidėja, o sumažėja 1,4 ml.

Paaiškinkite šiuos reiškinius ir kodėl jie įvyksta.

5(L). Užbaikite rašyti ir išlyginkite reakcijų lygtis, parašykite šių reakcijų jonines lygtis:

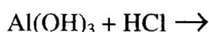

$Pb(NO_3)_2 + CaI_2 \rightarrow$


$AgNO_3 + AlBr_3 \rightarrow$


$FeCl_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow$


$Ba(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow$


$Al(OH)_3 + NaOH \xrightarrow{\text{sulydant}}$


$Al(OH)_3 + HCl \rightarrow$

6(L). Iškaitinus gipsą $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 150-180°C temperatūroje, jo masė sumažėja 15,7 % ir gaunama nauja medžiaga. Kokia gautos medžiagos cheminė formulė? Kaip ji vadinama ir kur naudojama?

7(L). Žmogaus plaučių gyvybinis tūris yra 3,5 litro. Normaliomis sąlygomis žmogus įkvepia 16 kartų per minutę. Sauso įkvepiamo oro sudėtis tūrio procentais yra: 78 % N_2, 21 % O_2, 1 % Ar ir 0,035 % CO_2. Apskaičiuokite per vieną valandą įkvepiamo deguonies ir anglies(IV)oksido tūrius (n.s.) bei kiekius moliais. Į oro išsiplėtimą nosyje, jam sušylant nuo 0° iki 37°C, neatsižvelgti.

Iškvepiamame ore yra 15 tūrio % O_2 ir 6 tūrio % CO_2. Apskaičiuokite per vieną valandą iškvepiamo deguonies ir anglies(IV)oksido tūrius (n.s.) bei kiekius moliais priimdami, kad iškvepiamo oro tūris yra lygus įkvėpto oro tūriui.

Kokį deguonies tūrį (n. s.) ir kiekį moliais žmogaus organizmas suvartoja per 1 valandą? Kokį CO_2 tūrį (n. s.) ir kiekį moliais organizmas pagamina per 1 valandą?

Deguonis naudojamas kraujyje esančiai gliukozei oksiduoti



$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + 2808\ kJ$$

Ar apskaičiuoti O_2 ir CO_2 kiekiai atitinka šią reakcijos lygtį ? Laikydami, kad visas CO_2 yra gautas iš gliukozės, apskaičiuokite per 1 valandą oksiduotos gliukozės masę ir organizme išsiskyrusį šilumos kiekį.

8(L). Kiek gramų 5 % $KHCO_3$ tirpalo reikia įpilti į 200 g 10 % druskos rūgšties tirpalą, kad HCl masės dalis tirpale sumažėtų du kartus?

9(L). Kaitinant bevandenių natrio vandenilio karbonato ir natrio karbonato mišinį iki pastovios masės, išsiskyrė dujos, kurių tūris sudarė 0,8 to tūrio dujų, kurios buvo gautos po kaitinimo sausą likutį paveikus druskos rūgšties tirpalo pertekliumi. Apskaičiuokite kiekvienos medžiagos masės dalį pradiniame mišinyje.

10(L). Kokiu masių santykiu reikia sumaišyti 20 % NaOH tirpalą su 10 % H_2SO_4 tirpalu, norint gauti neutralų tirpalą? Apskaičiuokite ištirpusios medžiagos masės dalį gautame tirpale.

11(L). Sidabro kiekis jo lydinyje su variu Folgaro metodu buvo nustatomas taip: 0,3 g lydinio ištirpinta 5 ml koncentruotos 63 % azoto rūgšties, kurios tankis 1,38 g/ml. Gautas tirpalas praskiestas 4-5 kartus, į jį kaip indikatoriaus įlašinta keli lašai koncentruoto $Fe(NO_3)_3$ tirpalo, iš biuretės nutitruotas 0,100 mol/l KSCN tirpalu, kol konusinėje kolbutėje virš baltų AgSCN nuosėdų pasirodo raudona spalva. Titravimui suvartota 20 ml 0,100 M KSCN tirpalo. Parašykite bendrąsias ir jonines visų reakcijų lygtis. Apskaičiuokite sidabro masės dalį (%) lydinyje. Kiek molių HNO_3 sureagavo su sidabru, kiek su variu ir kiek molių jos liko?

12(L). Kaitinamas NH_4Cl nesilydydamas tiesiogiai tampa dujomis. Šių dujų santykinis tankis pagal orą 0,9224. Kokia dujinio amonio chlorido molinė masė? Kodėl ji nesutampa su kristalinio amonio chlorido moline mase?

13(L). Tirpinant vandenyje 111 g magnio sulfato kristalhidračio $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, gauta 500 ml tir palo, kurio tankis 1,10 g/ml. Apskaičiuokite:

1) magnio sulfato molinę koncentraciją;
2) kiek procentų tirpalo masės sudaro magnio sulfatas;
3) kiek miligramų sulfato jonų yra 1 ml gauto tirpalo.

14(L). Trijuose mėgintuvėliuose, paženklintuose raidėmis A, B ir C yra kalio chlorido, magnio chlorido ir aliuminio chlorido tirpalų, tačiau neaišku, kuriame mėgintuvėlyje kuris. Pradėjus į A mėgintuvėlį lašinti natrio hidroksido tirpalo atsirado baltų nuosėdų. Toliau lašinant natrio hidroksido tirpalą, nuosėdų daugėjo, bet sulašinus tam tikrą kiekį hidroksido, nuosėdų ėmė mažėti ir galiausiai A mėgintuvėlyje nuosėdų visai neliko. Lašinant natrio hidroksido tirpalą į B mėgintuvėlį, jokių cheminės reakcijos požymių nepastebėta. Lašinant natrio hidroksido tirpalą į C mėgintuvėlį, atsirado nuosėdos, kurios tęsiant bandymą nebeišnyko. Kuriame mėgintuvėlyje kuris tirpalas buvo? Parašykite visų cheminių reakcijų bendrąsias, jonines ir sutrumpintas jonines lygtis.

15(L). Tarpgalaktinės ekspedicijos dalyviai atrado ir ištyrė naują planetą. Jie nustatė, kad šios planetos plutoje aptinkami du silicio izotopai: ^{28}Si (20% visų silicio atomų) ir ^{30}Si (80%). Apskaičiuokite, kokia silicio santykinė atominė masė turėtų būti įrašyta į šios planetos periodinę elementų lentelę. Tikslios izotopų masės yra: ^{28}Si – 27,977; ^{30}Si – 29,974.

16(L). Pučiant azoto(II) oksido ir deguonies dujas į natrio karbonato tirpalą susidaro natrio nitritas ir anglies(IV) oksidas. Kiek molių natrio nitrito galima gauti iš 800 ml 0,250 mol/l natrio karbonato tirpalo, 8,064 l azoto(II) oksido (n.s.) ir 10,0 g deguonies, jei reakcijos išeiga 80%?

17(L). Visiškai suskilus vandenilio peroksidui, esančiam 10 g jo vandens tirpalo, išsiskyrė 112 ml deguonies (n.s.). Apskaičiuokite vandenilio peroksido masės dalį pradiniame tirpale.

Parašykite, kokius žinote katalizatorius pagreitinančius vandenilio peroksido skilimą.

18(L). Kokios cheminės reakcijos gali vykti metalinį litį palikus ore? Parašykite tų reakcijų lygtis.

19(L). Sumaišyta po 100 g CsOH ir HCl tirpalų, kurių koncentracijos $C_M(CsOH) = C_M(HCl) = 1$ mol/l. Kokia gauto tirpalo terpė?

20(L). Pročio chlorido ir deuterio chlorido mišinyje chloro masės dalis yra 96,73 %. $A_r(Cl)$ = 35,453. Apskaičiuokite vandenilio izotopų molinį santykį mišinyje ir deuterio chlorido masės dalį mišinyje.

21(L). Geležinė plokštelė, kurios masė 8,00 g, buvo panardinta į 50 ml 15 % švino(II)nitrato tirpalą, kurio tankis 1,32 g/ml. Po tam tikro laiko švino nitrato kiekis tirpale sumažėjo 3 kartus. Kokia tuo metu buvo plokštelės masė?

22(L). Apskaičiuokite vandens tūrį, kuriame ištirpinus 250 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, turinčio 2,28 % netirpių priemaišų, būtų gautas sotusis tirpalas. Bevandenės druskos $BaCl_2$ tirpumas yra 45 g/100 g vandens.

23(L). 1992 m Lietuvos pramonė į atmosferą išmetė apie 96000 tonų SO_2. Per tuos metus vidutiniškai iškrito 600 mm kritulių. Lietuvos teritorija užima 65300 km^2. Kiek miligramų sieros rūgšties buvo kiekviename lietaus vandens litre, jeigu atmosferos ore visas SO_2 virto sieros rūgštimi?

24(L). Baseinų vanduo dezinfekuojamas NaOCl vandeniniu tirpalu, kurį prekybininkai vadina „skystuoju chloru". Trijų skirtingų firmų parduodamo „skystojo chloro" kilogramas kainuoja 1,55 Lt. Firma A prekės etiketėje nurodo, kad OCl^- jonų masės dalis tirpale yra 10 %, firma B, - kad preparate yra 7 masės % veikliojo chloro (Cl), firma C, - kad 14 % gaminio masės yra NaOCl. Kurios firmos gaminį patartumėte pirkti?

25(L). Sumaišius $NaHCO_3$ ir HCl tirpalus išsiskyrusių dujų tūris (n. s.) yra du kartus didesnis už gauto tirpalo tūrį (į dujų tirpumą nekreipti dėmesio.) Kokia susidariusio NaCl koncentracija mol/l gautame tirpale?

26(L). Kaitinant natrio nitratą gaunamos dujos A. 26,4 g amonio sulfato paveikus karšto natrio hidroksido tirpalo pertekliumi susidarė dujos B. Naudojant platinos katalizatorių, dujos B visiškai sureagavo su dujų A pertekliumi ir susidarė dujos C. Dujos C, esant dujų A pertekliui, buvo perleistos per 500 g vandens. Kokia medžiaga ir kokia jos masės dalis yra šiame tirpale?

27(L). Jodo turinčios rūgšties santykinė molekulinė masė Mr=176. Jai reaguojant su vandenilio sulfidu susidaro jodas, siera ir vanduo. Reakcijos produktų mišinyje 1 moliui I_2 tenka 5 moliai S. Kokia yra tos rūgšties formulė? Parašykite ir išlyginkite reakcijos lygtį.

28(L). Sieros tirpalas anglies(IV)sulfide sudegintas deguonies pertekliuje. Susidarė dujų mišinys, kuriame SO_2 tūrio dalis yra k kartų didesnė už CO_2 tūrio dalį. Išveskite formulę sieros masės daliai tirpale apskaičiuoti, jei žinomas k.

Nubrėžkite šios priklausomybės grafiką w(S)=f(k), žinodami, kad sočiajame tirpale sieros masės dalis yra 24%.

29(L). Esant pastoviai temperatūrai dujų mišiniuose visos molekulės turi vienodą vidutinę slenkamojo šiluminio judesio kinetinę energiją $E = mv^2/2$. Kai dvi molekulės yra skirtingos masės m_1 ir m_2, tai jos juda skirtingais vidutiniais greičiais v_1 ir v_2. $m_1v_1^2/2 = m_2v_2^2/2$. Kai $m_1<m_2$, tai $v_1>v_2$. Lengvesnės molekulės juda greičiau, todėl jos greičiau prasiskverbia per porėtas medžiagas. Gamtinį uraną sudaro 2 izotopai ^{235}U (0,72 %) ir ^{238}U (99,28%), o fluorą tik vienas izotopas ^{19}F (100%). Dujinį urano fluoridą praleidus per ilgą vamzdį, pripildytą porėtos medžiagos, pirmoji išeinančių dujų porcija labai praturtėja $^{235}U_xF_y$. Toje dujų porcijoje fluoro masės dalis yra 32,47 %. Kokia urano fluorido cheminė formulė? Koks urano izotopų molinis santykis išėjusiame mišinyje?

30(L). Ksenonas, siera ir anglis su fluoru sudaro panašios molekulinės formulės junginius XeF_4, SF_4 ir CF_4. Nors jų formulės panašios, tačiau šių molekulių geometrinės formos skirtingos. Tai susiję su skirtingu valentinių laisvųjų elektronų porų skaičiumi. Sudarykite šių molekulių erdvines struktūrines formules ir palyginkite molekulių polingumas. Kokią įtaką junginių savybėms turi molekulių polingumas?

31(L). Į 10 l talpos indą su distiliuotu vandeniu įberta 3,2 mg kalio hidrido. Pasibaigus reakcijai, 1 ml gauto tirpalo matavimo kolbutėje buvo praskiestas vandeniu iki 100 ml. Kokios ir kokių jonų koncentracijos yra praskiestame tirpale 25° C temperatūroje ir koks jo pH ?

32(*L*). Mokykla gavo 8 naujas medžiagas: Ag, Cu, Fe, Mg, $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$, tačiau jų pavadinimai ant buteliukų su medžiagomis buvo nusitrynę. Chemijos mokytoja pavedė laborantui mokiniui Jonukui išsiaiškinti, kur kokia medžiaga yra. Jonukas pasiruošė keturis tirpalus 1,2,3,4; nežinomus metalus pažymėjo raidėmis A,B,C ir D. Po pasiruošiamųjų darbų jis atliko bandymus: kiekvieną metalą įmetė į kiekvienos druskos tirpalą ir stebėtus rezultatus, rašydamas '+', jei įmetus metalą vyko reakcija, ir '-', jei nevyko. Duomenis jis surašė į lentelę, kuri pateikta piešinyje kairėje. Tada Jonukas laimingas nubėgo pas mokytoją, bet skubėdamas užkliudė butelį su etikete „konc. H_2SO_4". Butelis parvirto ir įskilo, rūgštis pradėjo tekėti lapelio su bandymų

	A	B	C	D
1				
2				
3				
4				

3 -
4 - +

B C D
- + +
+

rezultatais link. Jonukui grįžus su mokytoja, lapelis buvo apanglėjęs ir suplyšęs. Šis graudus vaizdas buvo toks, kaip piešinyje dešinėje:

Tai pamatęs Jonukas labai susikrimto, nusiminė ir mokytoja. Abu manė, kad visą darbą teks atlikti iš naujo, tačiau tuo metu į laboratoriją užėjo mokytojos bičiulis prof. L. Gudrutis. Išsiaiškinęs problemą žvilgtelėjo į popieriaus skiauteles ir pamąstęs tarė: „Bandymų daryti iš naujo nereikės, duomenų pakanka, pagal juos galima identifikuoti chemines medžiagas!"

Grįžęs namo Jonukas atsitikimą papasakojo broliui studentui, kuris įdėmiai apžiūrėjęs skiautes pasakė: „Medžiagas nustatyti galima net jei įrašai būtų išnykę dar dviejuose langeliuose."

Parašykite, kokios medžiagos paženklintos A,B,C,D ir 1,2,3,4, atsakymus pagrįskite reakcijų lygtimis; apie kuriuos langelius kalbėjo Jonuko brolis?

Iš pateiktųjų medžiagų tris galima atpažinti pagal spalvą. Atsižvelgdami į tai, aprašykite bandymų seką, kuria remiantis galima, atlikus mažiausiai bandymų, vienaprasmiškai nustatyti medžiagas.

33(L). 100 kg amoniako NH_3 padalyta į dvi vienodas dalis. Viena dalis amoniako perdirbta į azoto rūgštį HNO_3 (jos išeiga 80%). Kita dalis amoniako sumaišyta su gauta azoto rūgštimi ir pagamintas amonio nitratas (jo išeiga 97%).

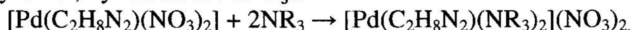
1) Apskaičiuokite gauto amonio nitrato masę.

2) Parašykite chemines lygtis, kaip iš amoniako gaunama azoto rūgštis.

3) Visi nitratai termiškai nepatvarūs. Kaitinamas amonio nitratas gali skilti dviem būdais. Parašykite amonio nitrato skilimo reakcijas ir nuo ko priklauso skilimo būdas.

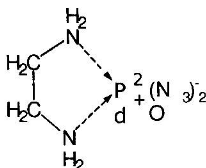
4) Gaminant amoniaką temperatūra reaktoriuje būna 450 °C, o slėgis 500 atm. Apskaičiuokite, koks tomis sąlygomis buvo 100kg amoniako dujų tūris.

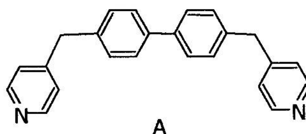
34(L). Gerai žinomos ligandų mainų reakcijos tarp organinių metalo junginių. Pavyzdžiui, vyksta tokia reakcija

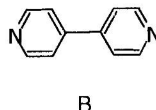


$$[Pd(C_2H_8N_2)(NO_3)_2] + 2NR_3 \rightarrow [Pd(C_2H_8N_2)(NR_3)_2](NO_3)_2,$$

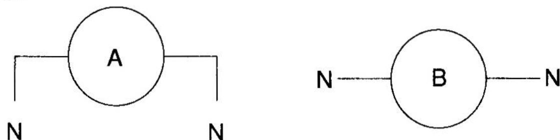
čia NR_3 – pirminis, antrinis ar tretinis aminas išstumia nitrato anijoną iš vidinės Pd^{2+} koordinacijos sferos, $C_2H_8N_2$ yra 1,2–etilendiaminas. Šios reakcijos naudojamos paladžio organiniams junginiams gauti. Sumaišius vandenyje $[Pd(C_2H_8N_2)(NO_3)_2]$ su ligandais **A** (M_r=336.4) ir **B** (M_r=156.1) santykiu 2:1:1, kurių struktūros pateikiamos žemiau, gaunamas junginys **X** (išeiga >94%).







Pavaizduokite visas galimas **X** struktūras, jei žinoma, kad jo M_r yra 2144 ir joje 8 nitrato anijonai yra ekvivalentiniai. Ligandus A ir B galima žymėti supaprastintai:



Kokias **X** struktūras galima atmesti, jei visų Pd^{2+} jonų ligandai junginyje X yra vienodi?

35(L). Į 200 g 15% druskos rūgšties HCl tirpalo įdėtas gabaliukas kalcio karbonato $CaCO_3$. Pasibaigus reakcijai nustatyta, kad gautojo tirpalo masėje yra 5,49% HCl. Apskaičiuokite:

1) įdėto kalcio karbonato gabaliuko masę;

2) kiek mililitrų 0,45 mol/l koncentracijos kalio hidroksido KOH tirpalo reikėtų visam rūgšties likučiui neutralizuoti ?

36(L). Elektrochemiškai oksiduojant aliuminį sieros rūgšties tirpale jo paviršiuje suformuojama poringa Al_2O_3 plėvelė. Šios plėvelės struktūra: šešiakampės celės, kurių centre yra taisyklingos tuščiavidurės cilindro formos poros, vadinamosios „akutės", kurių skersmui visame tūryje vienodas. Tokios poringos Al_2O_3 plėvelės elektrochemiškai dažomos įvairiomis spalvomis, nusodinant į akutes iš metalo druskų tirpalų metalų ar jų oksijunginių daleles. Buvo suformuota poringa 10 μm storio Al_2O_3 plėvelė - kurios poringumas -12 % tūrio, o akučių skaičius 1 cm^2 – $6{\cdot}10^{10}$. Ši plėvelė elektrochemiškai dažyta $CuSO_4$ tirpale. Yra žinoma, kad visos akutės buvo tolygiai prisipildžiusios Cu ir CuO mišinio, kurio procentinė sudėtis: Cu – 12% ir atitinkamai CuO - 88% (masės procentais). Nudažyta plėvelė, kurios plotas 1 cm^2, buvo ištirpinta azoto rūgšties tirpale. Gautas tirpalas praskiestas iki 100 ml ir jame nustatyta Cu^{2+} jonų koncentracija - 18,9 μmol/l. Apskaičiuokite akutės skersmenį ir akutės prisipildymą Cu ir CuO mišinio procentais. Žinoma, kad d_{Cu} – 8,96 g/ml, d_{CuO} –6,45 g/ml.

37(L). Nežinomos rūgšties tirpalas, kurio pH 1,95, buvo praskiestas iki 50 ml. Gauto tirpalo pH 2,35. Į 10 ml šio tirpalo įpylus 3 ml 0,0059 M NaOH, gautas tirpalas, kurio pH 2,65. Į tokį patį mėginį pridėjus kalcio hidroksido tirpalo perteklių iškrito nuosėdos, kurių masė nufiltravus ir išdžiovinus buvo 6,3 mg. Šias nuosėdas iškaitinus 1000 °C temperatūroje, gautas 2,7 mg masės kietas likutis. Nustatykite, kokia tai buvo rūgštis, kiek gramų jos buvo pradiniame tirpale, bei kokia tos rūgšties disociacijos (jonizacijos) konstanta (jei rūgštis jonizuojasi pakopomis, nustatykite tik pirmosios pakopos konstantą.

38(B). Inde yra bespalvis skystis (A), kuris yra nežinomų junginių vandeninis tirpalas. Tirpalas yra silpnai rūgštinis. Paimta 100,0 ml šio tirpalo ir supilta į distiliacijos kolbą, pridėta 50 ml 20% NaOH tirpalo. Mišinys distiliuojamas, ir distiliatas renkamas į kolbutę, kurioje buvo 100,0 g 3,00% HCl tirpalo. Distiliacija nutraukta, kai distiliavimo kolbutėje surinkta 150 ml. Paimta 20,0 ml gauto tirpalo ir titruota 0,100 M KOH tirpalu, indikatoriumi naudojant metiloranžą - tam suvartota 6,96 ml hidroksido tirpalo.

Pridėjus į 100 ml tirpalo (A) 15 g cinko, buvo pakartota tokia pati analizės eiga, kaip aprašyta aukščiau. Distiliacija nutraukta, kai distiliavimo kolbutėje surinkta 150 ml. Šįsyk titravimui suvartota 5,62 ml 0,100 M NaOH tirpalo.

Į 20,0 ml tirpalo (A) supiltas $BaCl_2$ tirpalo perteklius. Gauta 0,467 g baltų nuosėdų, kurios netirpsta druskos rūgštyje. Reakcija pakartota vietoj $BaCl_2$ paėmus $Ba(NO_3)_2$ tirpalą. Susidarė tiek pat nuosėdų (0,467 g).

Į nedidelį tirpalo (A) kiekį pridėta sieros rūgšties ir $FeSO_4$ tirpalo. Tada pridėjus KSCN tirpalo spalva tapo raudona. Kitų jonų nebuvo rasta.

1) Nustatykite kokybinę ir kiekybinę tirpalo (A) sudėtį.

2) Parašykite ir išlyginkite visų vykusių reakcijų lygtis.

39(B). 1,50 g metalų lydinio paversta milteliais ir paveikta NaOH tirpalo pertekliumi. Neištirpusi liekana nufiltruota, praplauta vandeniu ir išdžiovinta. Pasvėrus gauta 0,903 g medžiagos. O į filtratą pilta 20% NH_4Cl tirpalo tol kol nebesiskiria nuosėdos. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, išdžiovinamos ir kaitinamos. Gauta 0,510 g baltos medžiagos. Deguonies masės dalis šiame junginyje yra 47,1%. Anksčiau neištirpusi liekana paveikta druskos rūgšties tirpalu. Reakcijos metu išsiskyrė 112 ml (n.s.) vandenilio dujų. Šios reakcijos metu naujai susidariusi neištirpusi liekana atskiriama taip pat, kaip ir anksčiau. Jos masė buvo 0,624 g. Ši liekana paveikta azoto rūgšties tirpalu. Gautas mėlynos spalvos tirpalas, į kurį įpylus amoniako, susidarė mėlynos nuosėdos, kurios ištirpo amoniako pertekliuje.

Po šios reakcijos dar gauta 0,179 g metalo liekana, jos tūris 9,27 ml.

1) Nustatykite metalų lydinio sudėtį.

2) Apskaičiuokite metalų kiekius.

3) Parašykite reakcijų lygtis.

40(T). Fosforo rūgštis naudojama trąšų gamyboje. Be to, fosforo rūgštis ir jos druskos naudojamos metalų, maisto, detergentų ir dantų pastos gamyboje.

Trijų nuoseklių fosforo rūgšties disociacijos pakopų 25°C temperatūroje pK reikšmės yra:

$pK_{1a} = 2,12$

$pK_{2a} = 7,21$

$pK_{3a} = 12,32$

Parašykite divandenilio fosfato jonui sujungtinę bazę ir apskaičiuokite jos pK_b reikšmę. Nedideli fosforo rūgšties kiekiai gana plačiai vartojami gaivinamuose

gėrimuose, tokiuose kaip kola ir kiti. Kolos, kurios tankis 1,00 g ml^{-1}, sudėtyje fosforo rūgšties yra 0,050 % masės. Apskaičiuokite kolos pH (neatsižvelgiant į fosforo rūgšties antrąją ir trečiąją disociacijos pakopas). Laikykite, kad kolos rūgštingumą nulemia tik fosforo rūgštis.

Fosforo rūgštis naudojama kaip trąša žemės ūkyje. 1,00 x 10^{-3} M fosforo rūgšties pridėta į dirvos vandeninę suspensiją, kurios pH yra 7,00. Apskaičiuokite skirtingų fosfatų dalelių koncentracijas, esančias tirpale. Laikykite, kad joks dirvos komponentas nereaguoja ne su vienu iš fosfatų.

Cinkas yra būtinas mikroelementas augalams. Augalai pasisavina tik vandenyje tirpų cinką. Pateiktajame dirvožemyje cinko fosfatas yra vienintelis cinko ir fosfato šaltinis, kai pH = 7,0. Apskaičiuokite Zn^{2+} ir PO_4^{3-} jonų koncentracijas tirpale. Cinko fosfato tirpumo sandauga K_{sp} 9,1 × 10^{-33}.

41(L). Alchemikas Joanas-Baptista van Helmont 1648 m. rašė: „Visi augalai susidaro iš elemento vandens. Tuo įsitikinau atlikdamas tokį eksperimentą: paėmiau degto molio indą, į jį įdėjau 200 svarų krosnyje išdžiovintos žemės, indą uždengiau geležiniu dangčiu su skyle, per kurią įsmeigiau 5 svarų gluosnio šaką. Indą įkasiau į žemę, ir, nieko daugiau nepridėjęs, laisčiau tik švariu lietaus vandeniu. Po 5 metų iš tos šakos išaugo 169 svarų medis. Tada aš medį išroviau, švariai nukrapščiau šaknis, surinkau visą inde buvusią žemę, vėl išdžiovinau krosnyje ir pasvėriau. Jos buvo beveik tiek pat – 200 svarų, be 2 uncijų. Aš įsitikinau, kad 169 – 5 = 164 svarai medienos (kamienas, šakos ir šaknys, be žievės ir lapų) susidarė tik iš vandens“.

1) Kokius reiškinius – biologinius ar cheminius - tyrė alchemikas?
2) Kokias eksperimento sąlygas jis kontroliavo ir kokių ne?
3) Koks jo eksperimentas: kokybinis, kiekybinis ar tik pusiau kiekybinis?
4) Degant medienai susidaro anglys. Iš ko augaluose susidaro anglis?
5) Kur alchemikas buvo teisus ir kur klydo?

42(L). 100 g sieros rūgšties tirpalo visiškai neutralizuota palengva pilant 130 g NaOH tirpalo. Reakcijos mišinį atšaldžius iki 32°C, visas tirpalas susikristalizavo. Iškaitinus 1,61 g gautos kristalinės medžiagos, likučio masė 0,71 g. Apskaičiuokite H_2SO_4 ir NaOH masės dalis procentais pradiniuose tirpaluose. Kokia kristalinės medžiagos formulė?

43(L). Tam tikra masė kristalhidračio $MgCO_3 \cdot nH_2O$ buvo kaitinta tol, kol nustojo skirtis dujos. Gautos dujos buvo leidžiamos per dvi plautuves: viena jų buvo pripildyta koncentruotos sieros rūgšties, o kita – kalkių vandens. Reakcijos metu pirmosios plautuvės masė padidėjo 5,4 g, o antrojoje plautuvėje susidarė 10,0 g nuosėdų. Raskite kristalhidračio formulę ir apskaičiuokite suskaidytosios druskos masę.

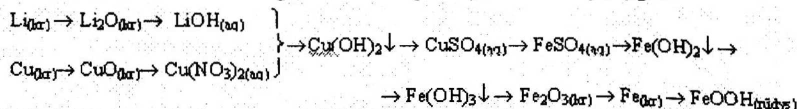
44(L). KBr tirpumas 0°C ir 45°C temperatūrose atitinkamai yra 50 ir 80 g/100g H_2O.

Apskaičiuokite:

1) KBr masės dalį (%) abiejuose sočiuosiuose tirpaluose.

2) Kiek gramų KBr galima papildomai ištirpinti, esant 45°C temperatūroje, 2 kilogramuose sočiojo tirpalo, prisotinto 0°C temperatūroje?

45(L). Parinkdami antrąjį reagentą, arba tinkamas reakcijos sąlygas, nuosekliai atlikite šiuos medžiagų kitimus ir parašykite reakcijų lygtis.

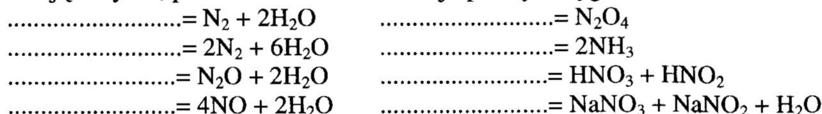


46(L). Vandenilio chloridui sintetinti naudojamo dujų mišinio tankis oro atžvilgiu yra 1,38. 3,6 litrus (n. s.) šio dujų mišinio perleidus per 200 g tirpalo, kuriame ištirpinta 26,12 g kalio bromido ir kalio jodido mišinio, medžiagos sureagavo be likučio. Kokia dujų mišinio sudėtis tūrio vienetais? Kokia ištirpinto kalio bromido ir kalio jodido mišinio sudėtis masės vienetais? Kokia KBr ir KI masės dalis (%) pradiniame tirpale?

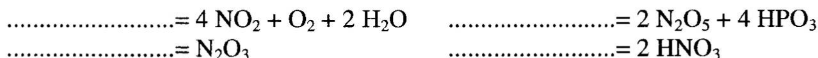
47(L). Elektrolizės būdu gaunamos vandenilio dujos yra užterštos vandens garais ir deguonimi. Jas valant 1,12 m^3 (n. s.) tokių dujų perleista per pirmąjį vamzdelį, pripildytą fosforo(V) oksido, po to per antrąjį įkaitintą vamzdelį, pripildytą katalizatoriaus, ir dar per trečiąjį vamzdelį su fosforo(V) oksidu. Užbaigus valymą, pirmojo vamzdelio masė padidėjo 3,36 g, o trečiojo - 3,6 g. Apskaičiuokite elektrolitiškai gauto vandenilio drėgmę (g/m^3) ir deguonies priemaišų tūrio dalį (%).

48(L). Gabaliukas geležies(II)sulfido buvo paveiktas druskos rūgšties pertekliumi, o susidariusias dujas praleidus pro 12,5 ml 25 % natrio hidroksido tirpalo, kurio tankis 1,28 g/ml, susidarė rūgšti druska. Parašykite reakcijų lygtis ir apskaičiuokite gabaliuko geležies(II)sulfido masę.

49(L). Baigdamas cheminį eksperimentą mokinys koncentruota sieros rūgštimi apliejo savo sąsiuvinį, kuriame buvo parašytos ką tik atliktų cheminių reakcijų lygtys. Suirus aplietai lapo daliai, išliko tik dešiniosios lygčių pusės. Žinodami, kad darbo metu įvairiais būdais buvo gaminamas azotas ir jo oksidai bei tiriamos jų savybės, padėkite mokiniui atkurti jo parašytas lygtis.



........................= $N_2 + 2H_2O$	........................= N_2O_4
........................= $2N_2 + 6H_2O$	........................= $2NH_3$
........................= $N_2O + 2H_2O$	........................= $HNO_3 + HNO_2$
........................= $4NO + 2H_2O$	........................= $NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$



........................$= 4\,NO_2 + O_2 + 2\,H_2O$ ....$= 2\,N_2O_5 + 4\,HPO_3$

........................$= N_2O_3$ ....$= 2\,HNO_3$

Ar visur galima tai vienareikšmiškai padaryti? Jeigu ne, parašykite ir kitas galimas lygtis.

Parašykite koncentruotos sieros rūgšties sąveikos su popieriumi reakcijos lygtį.

50(L). Vandenilio sulfido masės dalis paviršiniuose vandenyse gali būti ne didesnė kaip 0,0001 % (sanitarinė norma). Todėl vandenilio sulfidu užterštas sieros kasyklų vanduo, prieš jį išleidžiant į atvirus vandens telkinius, yra valomas. Valymo metu iš 1 litro vandens pašalinus 25 mg H_2S, valytas vanduo jau atitinka sanitarines normas. Kiek kartų viršijama sanitarinė norma nevalytame kasyklų vandenyje?

Kita sieros kasykla tokį patį atidirbusį nevalytą vandenį išleidžia į upelį, kuriuo per sekundę nuteka 65 m^3 vandens (debitas), jau su 0,2 mg/l H_2S. Kokį didžiausią nevalyto vandens tūrį (m^3) per sekundę kasykla gali išleisti į upelį, kad nebūtų viršyta sanitarinė norma?

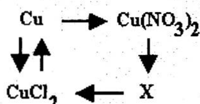
51(L). Per ozonatorių leidžiant orą, jo tankis padidėjo 5 %. Kokia ozono tūrio dalis (%) ozonuotame ore? Kokia iš ozonatoriaus išėjusio oro sudėtis tūrio % ?

52(L). Varis – vienas iš seniausiai žinomų metalų. Pirmiausia iš jo buvo daromi papuošalai ir ginklai. Dabar daug vario sunaudojama įvairiausioms techninėms reikmėms. Variui būdingos įdomios cheminės savybės.

1) Parašykite Cu, Cu^+ ir Cu^{2+} elektronų išsidėstymą parodančias formules ($1s^22s^22p^6$... pavidalu).

2) Apskaičiuokite vieno vario atomo masę (kilogramais).

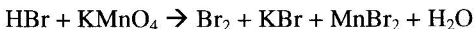
3) Medžiagose, net ir kietame jų būvyje, tarp atomų lieka tuštumų. Apskaičiuokite, kiek procentų vario tūrio tenka tuštumoms. Vario tankis 8,96 g/ml, o vario atomo spindulys 128 pm. Rutulio tūris apskaičiuojamas pagal formulę $V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$.



4) Parašykite schemoje pavaizduotus virsmus atitinkančias bendrąsias ir sutrumpintas jonines chemines lygtis. Kokia medžiaga pažymėta raide X (pasiūlykite du galimus variantus).

5) Į 10 ml vandens įmetus kruopelę $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, gaunamas žydros spalvos tirpalas. Tokią pat $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ kruopelę įmetus į 10 ml sočiojo NaCl tirpalo, susidaro salotinės spalvos tirpalas. Paaiškinkite, kodėl šių tirpalų spalvos yra skirtingos.

53(L). Išlyginkite oksidacijos - redukcijos lygtį, nurodykite oksidatorių ir reduktorių:



$$HBr + KMnO_4 \rightarrow Br_2 + KBr + MnBr_2 + H_2O$$

54(L). Kalcio karbonatas ir natrio nitratas yra kaitinimui neatsparios medžiagos.

1) Parašykite chemines lygtis parodančias, kaip skyla kalcio karbonatas ir kaip – natrio nitratas.

2) Kalcio karbonato ir natrio nitrato mišinio bandinys buvo kaitinamas tol, kol jo masė nustojo kisti. Nustatyta, kad skilimo metu susidariusių dujų mišinio tankis 45 °C temperatūroje ir 1,5 atm slėgyje yra 1,92 g/l. Apskaičiuokite pradinio druskų mišinio sudėtį (masės %). Idealiųjų dujų būsenos lygtis pV=nRT, R=0,0821 l·atm/mol·K

55(L). 5,00 g nežinomo metalo A įdėjus į 100 g vandens išsiskiria B dujos. Pasibaigus reakcijai gaunamas 6,84%(masės) medžiagos C tirpalas. Nustatykite medžiagas A, B ir C. Parašykite reakcijos lygtį.

56(L). Nežinomos sudėties sidabro ir vario lydinys ištirpintas azoto rūgštyje. Gautas tirpalas paveiktas praskiesta druskos rūgštimi. Susidariusios baltos nuosėdos nufiltruotos ir išdžiovintos. Pasvėrus nustatyta, kad nuosėdų masė tokia pat, kaip ir pradinio lydinio. Raskite sidabro masės dalį procentais pradiniame lydinyje. Parašykite visų reakcijų lygtis.

57(L). Išvalcavus 10 kg masės aliuminio luitą, gauta 370 m^2 aliuminio folijos, kurios masė 10,9 kg. Kodėl padidėjo masė ? $\rho(Al) = 2,7$ g/ml ir $\rho(Al_2O_3) = 3,78$ g/ml.

1) Kokia dalis metalinio aliuminio „surūdijo" ?

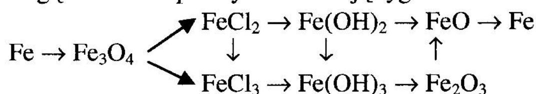
2) Kokio storio oksido sluoksnis dengia folijos paviršių?

3) Koks yra bendras folijos storis?

58(L). Į 27,29 ml 15 % druskos rūgšties tirpalo, kurio tankis 1,07 g/ml, įdėta 3,27 g cinko drožlių. Reakcijos metu visos išsiskyrusios dujos perleistos per įkaitintą vamzdelį, kuriame plonu sluoksniu buvo paskleista 6 g vario(II)oksido. Vamzdelyje sureagavo tik 4/5 perleidžiamų dujų. Į kokį mažiausią 19,6 % sieros rūgšties tūrį (tankis 1,14 g/ml) reikės supilti vamzdelyje likusį kietų medžiagų mišinį, norint filtravimu atskirti gryną metalinį varį? Kiek gramų vario bus gauta?

59(L). 20°C temperatūroje sočiajame metalo(III)chlorido tirpale tirpinio masės dalis yra 31,5 %. Iš 40 g šio tirpalo išgarinus 4 g vandens toje pačioje temperatūroje iškrito 5,3 g kristalhidračio, turinčio 6 molekules vandens. Koks tai buvo metalas? Parašykite jo chlorido ir kristalhidračio chemines formules.

60(L). Parinkdami antrąjį reagentą ir tinkamas reakcijos sąlygas, nuosekliai atlikite šiuos
medžiagų kitimus ir parašykite reakcijų lygtis.



61(L). Cheminis elementas yra dviejų gamtinių izotopų mišinys moliniu santykiu 3: 31. Pirmojo izotopo branduolyje yra 10 protonų ir 12 neutronų, o antrojo – 10 protonų ir 10 neutronų. Koks tai elementas? Parašykite izotopų cheminius simbolius. Kokia elemento atominė masė?

62(L). Žalias mineralas, kurio sudėtis gali būti parašyta formule $Cu(OH)_2CuCO_3$, kaitinamas mėgintuvėlyje pavirsta juodais milteliais, o ant šaltų mėgintuvėlio sienelių kondensuojasi skystas bespalvis oksidas. Kaitinimo metu išsiskiriančios dujos sudrumsčia kalkių vandenį, bet perleidus didesnį dujų kiekį drumzlės ištirpsta. Parašykite reakcijų lygtis.

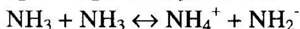
63(L). Metalas ir nemetalas priklausantys tam pačiam periodui sudaro cheminį junginį, kuriame elementų masių santykis 1,176: 1,00. Tą junginį veikiant karštu vandeniu išsiskiria dujos, kurių tankis n. s. 1,518 g/l. Šios dujos reaguoja su HI dujomis sudarydamos joninį kristalinį junginį.

1) Koks tai metalas ir koks nemetalas?
2) Parašykite minimų medžiagų formules ir reakcijų lygtis.
3) Kaip iš susidariusio vandeninio tirpalo išgauti gryną laisvą metalą.

64(L). Žemesnėje nei -33,4°C temperatūroje, dujinis NH_3 virsta skaidriu, bespalviu, panašiu į vandenį skysčiu.

Skystas amoniakas yra puikus jonizuojantis tirpiklis. Jo autojonizacija labai panaši į vandens autojonizaciją:


$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$


$NH_3 + NH_3 \leftrightarrow NH_4^+ + NH_2^-$

Daug cheminių reakcijų skystame amoniake vyksta panašiai kaip vandenyje, tačiau dėl skirtingo medžiagų tirpumo jame galima atlikti kai kurias mainų reakcijas, kurios nevyksta vandenyje.

1)Parašykite HNO_3 jonizacijos vandenyje ir skystame amoniake reakcijų lygtis. Kokios medžiagos vadinamos rūgštimis vandenyje ir kokios skystame amoniake?

2)Parašykite NaOH disociacijos vandenyje ir $NaNH_2$ disociacijos skystame amoniake reakcijų lygtis. Kokios medžiagos vadinamos bazėmis vandenyje ir kokios skystame amoniake?

3)Sumaišius vandeninius NaOH ir HNO_3 tirpalus, arba amoniakinius $NaNH_2$ ir HNO_3 tirpalus, vyksta neutralizacijos reakcijos. Parašykite šių reakcijų bendrąsias ir jonines lygtis.

4) Sumaišius vandeninius NaOH ir $Al(NO_3)_3$ tirpalus, arba amoniakinius $NaNH_2$ ir $Al(NO_3)_3$ tirpalus susidaro netirpi amfoterinė bazė. Parašykite šių reakcijų bendrąsias ir jonines lygtis.

5) Parašykite gautos amfoterinės bazės sąveikos su vandeniniais HNO_3 ir NaOH tirpalais, ir jos analogo sąveikos su amoniakiniais HNO_3 ir $NaNH_2$ tirpalais reakcijų bendrąsias ir jonines lygtis.

6) Parašykite metalinio magnio tirpimo vandeniniame HCl tirpale ir amoniakiniame HCl tirpale
bendrąsias ir jonines reakcijų lygtis.

65(L). Iškaitinus klintis, kuriose yra 90 % $CaCO_3$, susidarė negesintos kalkės, kurių sudėtis masės % yra tokia: 98 % - CaO, 1,2 % - su juo susijungusio CO_2 ir 0,8 % - nelakiųjų priemaišų.

1) Kiek procentų lakiųjų priemaišų buvo klintyse?

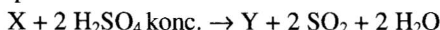
2) Apskaičiuokite, kuri $CaCO_3$ masės dalis suskilo?

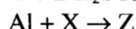
66(L). Reaguojant tarpusavyje dviem oksidams gaunamos dvi rūgštys. Pirmoji jų silpna, nepatvari ir skildama virsta antrąja rūgštimi, o ši, pasūdyta natrio chloridu, tirpina auksą.

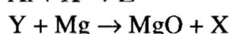
1) Kokie tai oksidai ir kokios tai rūgštys?

2) Parašykite reakcijų lygtis.

67(L). Pateiktos lygtys reakcijų, kuriose medžiaga X yra reagentas arba reakcijos produktas:


$$X + 2\,H_2SO_4\,\text{konc.} \rightarrow Y + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

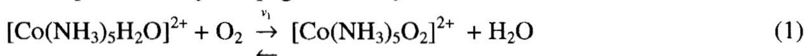

$$Al + X \rightarrow Z$$

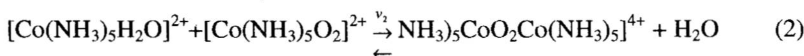

$$Y + Mg \rightarrow MgO + X$$

Kokios medžiagos yra X, Y ir Z ? Atkurkite ir išlyginkite reakcijų lygtis.

68(L). Visiškai grynų tiek sintetinių, tiek gamtinių medžiagų nėra, bet kuri medžiaga turi priemaišų. Netgi tada, kai medžiaga ypač išgryninta, absoliutus priemaišų atomų kiekis tūrio ar masės vienete išlieka labai didelis. Pavyzdžiui, kai germanio atomai sudaro 99,9999999 % visų bandinio atomų, 1ml tūryje yra apie $4{,}4\ 10^{13}$ kitų elementų atomų. Apskaičiuokite apytikslį germanio tankį.

69(L). Kobalto(II) amoniakinio komplekso oksidacija oro deguonimi arba vandenilio peroksidu vyksta pagal schemą:


$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+} + O_2 \underset{\leftarrow}{\overset{v_1}{\rightarrow}} [Co(NH_3)_5O_2]^{2+} + H_2O \qquad (1)$$


$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+} + [Co(NH_3)_5O_2]^{2+} \underset{\leftarrow}{\overset{v_2}{\rightarrow}} NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+} + H_2O \qquad (2)$$

Pirmojoje stadijoje (1 lygtis) susidaro monobranduolinis perokso kompleksas, kuris vėliau sureaguoja su pradiniu $[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ kompleksu ir susidaro dibranduolinis μ-perokso kompleksas (2 lygtis).

Atliekant eksperimentą, pradinė $[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ komplekso koncentracija visuose bandymuose vienoda, buvo keičiamos tik oksidacijos sąlygos ir oksidatorius:

1) tirpalas laikomas atvirame inde natūralios aeracijos sąlygomis - vyksta lėta oksidacija oro deguonimi;

2) per tirpalą pučiamas oras;

3) per tirpalą pučiamas deguonis;

4) į tirpalą dedamas oksidatoriaus (pvz., H_2O_2) perteklius.

Nustatykite, kokie reakcijos produktai susidaro a-d atveju; kokiomis sąlygomis reakcijos produktuose vyraus monobranduolinis perokso kompleksas, kokiomis – dibranduolinis μ-perokso kompleksas? Atsakymus pagrįskite.

70(L). Per 9,95 ml (ρ = 1,005 g/ml) vandenilio trioksonitrato(1-) HNO_3 tirpalą, kurio pH = 5,0 vieną valandą buvo leidžiama 10 A stiprio elektros srovė.

1) Koks vandenilio trioksonitrato(1-) tirpalo pH po elektrolizės?

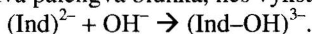
2) Parašykite elektrolizės reakcijų, vykstančių ant elektrodų, lygtis, jei anodai pagaminti iš grafito.

3) Kiek mililitrų 0,0001 mol/l koncentracijos natrio hidroksido tirpalo reikia suvartoti po elektrolizės likusio vandenilio trioksonitrato(1-) tirpalui neutralizuoti?

4) Parašykite neutralizacijos reakcijos sutrumpintą joninę lygtį.

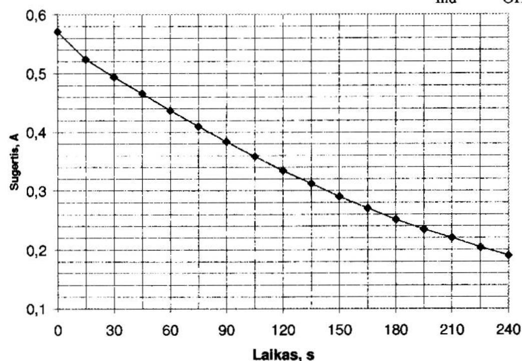
5) Pasiūlykite indikatorių, parodantį neutralizacijos reakcijos pabaigą.

71(L). Fenolftaleinas – rūgštinių savybių turintis organinis junginys. Šio junginio tirpalo spalva priklauso nuo terpės, todėl jis naudojamas kaip indikatorius bazėms atpažinti. Supaprastinta fenolftaleino formulė $H_2(Ind)$. Į bespalvį $H_2(Ind)$ tirpalą įpylus hidroksido įvyksta labai greita neutralizacijos reakcija ir susidaro $(Ind)^{2-}$ jonai, nudažantys tirpalą avietine spalva. Tačiau palikto stovėti tirpalo spalva palengva blunka, nes vyksta lėta reakcija:



$(Ind)^{2-} + OH^- \rightarrow (Ind{-}OH)^{3-}$.

Šios reakcijos kinetinės lygties pavidalas yra $v = k \cdot c_{Ind^{2-}} \cdot c_{OH^-}$.



1 pav. Šarminio fenolftaleino tirpalo A sugerties priklausomybė nuo laiko.

Fenolftaleino blukimo reakcijos kinetinius dėsningumus patogu tirti naudojantis optiniais metodais. Tirpalu sklindančio šviesos spindulio intensyvumas silpnėja – tuo labiau, kuo didesnė spalvotų jonų koncentracija. Tirpalo geba susilpninti praeinančios šviesos intensyvumą vadinama A sugertimi, kuri tiesiogiai proporcinga spalvotų jonų koncentracijai: A ~ c. Kaip kinta stipriai šarminio fenolftaleino tirpalo sugertis, parodyta 1 pav.

1) Kelinto laipsnio yra fenolftaleino blukimo rekcija?

2) Tam tikromis sąlygomis šios reakcijos greičio konstanta yra $9{,}1\cdot10^{-3}$ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Į 5,0 ml 0,20 mol/l NaOH tirpalo įlašintas vienas lašas $5{,}0\cdot10^{-3}$ mol/l fenolftaleino tirpalo (lašo tūris 0,050 ml). Apytiksliai apskaičiuokite pradinį nagrinėjamos reakcijos greitį.

3) Kokia yra šios reakcijos greičio konstantos vertė, išreiškus ją $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$?

4) Kaip ir kodėl keisis reakcijos greitis bėgant laikui?

5) Kokios spalvos šviesą reikėtų leisti per šarminį fenolftaleino tirpalą, kad šviesos spindulio intensyvumas susilpnėtų labiausiai?

6) Tam tikromis sąlygomis šią reakciją galima laikyti pseudopirmojo laipsnio ir jos kinetinę lygtį parašyti taip: $v = k_1 \cdot c_{\text{Ind}^{2-}}$. Paaiškinkite sąvoką *pseudopirmojo laipsnio reakcija*. Kokios turi būti sąlygos, kad reakciją galėtume laikyti pseudopirmojo laipsnio?

7) Pirmojo laipsnio reakcijų kinetinė lygtis integruota forma rašoma taip: $c_2 = c_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$. Ji parodo, kaip kinta reaguojančiosios medžiagos (pvz., Ind^{2-}) koncentracija. Pasinaudodami pateiktuoju grafiku nustatykite konstantą k_1,(eksperimento sąlygos buvo tokios, kad fenolftaelino blukimo reakciją galima laikyti pseudopirmojo laipsnio).

8) Per kiek laiko fenolftaleino tirpalo, kurio eksperimentinius duomenis matote grafike, spalvos intensyvumas sumažėja aštuonis kartus?

72(L). Dvi vieninės medžiagos **A** ir **B** kaitinamos reaguoja ir sudaro oranžinį junginį **C**. 0,05 mol junginio **C** reaguoja su CO_2 pertekliumi; susidaro junginys **D** ir išsiskiria 1,2 g vieninės medžiagos **B**. Visas gautas **D** juginys ištirpintas vandenyje, tirpalui nutitruoti suvartota 50,0 ml 1 mol/l koncentracijos HCl tirpalo. Titruojant išsiskyrė 0,56 l (n.s.) CO_2 dujų. Nustatykite medžiagas **A**, **B**, **C**, **D** bei parašykite vykusių reakcijų lygtis. Žinoma, kad junginyje **C** yra 54,93 % (pagal masę) elemento **A**, o junginys **D** lydosi neskildamas.

73(L). Vakuume iškaitinus 6,51 g junginio **A**, buvo gauta 2,43 g ciklinės struktūros skysto junginio **B**, pereinamasis metalas **C** bei dviatomės dujos **D**. Junginys **B** gali būti gaunamas iš junginio **E**, veikiant jį $NaBH_4$. Junginį **E** veikiant CH_3MgBr gaunamas junginys **F** ir druska, kurioje yra 17,4 % magnio. **F** molinė masė yra 1,5 karto mažesnė už junginio **E** molinę masę, tačiau junginyje **F** yra 6

kartus daugiau vandenilio skaičiuojant pagal masės dalį. Junginiams **B**, **E** ir **F** būdinga tokia simetrija: turi tris antros eilės simetrijos ašis, esančias vienoje plokštumoje. **A** yra kompleksinis junginys, kurio centriniam atomui galioja 18 elektronų taisyklė. **A** gali būti gaunamas sureaguojant **B** su **G**, šios reakcijos metu išsiskiria dujos **D**. Tiek sintezuojant, tiek skaidant junginį **A** išsiskiria vienodas tūris **D**.

Nustatykite visus uždavinyje raidėmis paženklintus junginius ir parašykite vykusių reakcijų lygtis.

74(B). Šis uždavinys remiasi eksperimentu, atliktu Rygos technikos universitete. Chloro srovė kaitinant praleista per 0,300 g elemento **A**. Surinkimo inde, šaldant ledu, surinkta 1,06 g rožinės kietos medžiagos **B**. Junginys **B** buvo kaitintas azoto srovėje, o gautos dujos leistos į kalio jodido tirpalą. Tirpalas patamsėjo ir tada jis buvo titruotas 0,120 M natrio tiosulfato tirpalu.

Balta, kieta medžiaga **C**, gauta kaitinant junginį **B**, buvo ištirpinta mažame vandens kiekyje. Tirpalą distiliuojant kolboje liko kieta medžiaga **D**. Distiliatas buvo praskiestas vandeniu iki 150,0 ml, ir gautas tirpalas **E**. 20 ml tirpalo **E** buvo titruota 0,100 M natrio hidroksido tirpalu. Junginį **D** kaitinant aukštesnėje nei 400 ^{o}C temperatūroje, susidarė 0,403 g baltos kietos medžiagos **F**. Medžiaga **F** buvo kaitinta vandenilio srovėje ir susidarė 0,300 g pradinio elemento **A**.

1) Nustatykite, kokios medžiagos paženklintos raidėmis **A** – **F**.

2) Parašykite visų vykusių reakcijų lygtis.

3) Apskaičiuokite natrio tiosulfato tūrį, suvartotą jodido tirpalui nutitruoti.

4) Apskaičiuokite natrio hidroksido tirpalo tūrį, suvartotą tirpalui **E** nutitruoti.

5) Kodėl junginį **B** reikia šildyti azoto srovėje? Ką būtų galima naudoti vietoj azoto?

75(B). Analizės laboratorija gavo užduotį ištirti pastovios sudėties kristalinę medžiagą **X**. Laborantas pirmiausia ištirpino dalį medžiagos vandenyje ir atliko kai kuriuos kokybinius bandymus. Jis nustatė, kad keli lašai geltono medžiagos **X** tirpalo nudažo kalio tiocianato tirpalą raudonai. Kitame bandyme jis sumaišė **X** tirpalą su geležies(II) sulfatu. Į gautą tirpalą jis pylė koncentruotą sieros rūgštį taip, kad ji lėtai tekėtų mėgintuvėlio vidine sienele. Dviejų skysčių sąlyčio riboje susidarė būdingas rudas žiedas. Po to laborantas tyrė medžiagą titruodamas. Ištirpinęs vandenyje cerio(IV) sulfatą jis gavo titravimui reikalingą **A** tirpalą – titrantą. Šiam tirpalui standartizuoti jis pagamino standartą: 0,189 g $H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O$ ištirpino vandenyje, pridėjo feroino indikatoriaus ir H_2SO_4. Visam standartui sunaudota 28,0 ml **A** tirpalo.

1,0 g **X** medžiagos ištirpino 20 ml vandens, pridėjo nedidelį perteklių $TiCl_3$ tirpalo, o gautam mišiniui nutitruoti sunaudojo 23,0 ml **A** tirpalo. (Tarkime, kad titano jonai netrukdo titruoti).

Po šių bandymų laborantas nusprendė, kad gautos informacijos nepakanka. Todėl jis dar paruošė **B** tirpalą (Fischerio reagentą): ištirpino kristalinį jodą piridine, gautą tirpalą prisodrino SO_2 dujomis ir praskiedė metanoliu (laikykite, kad gautame tirpale buvo ekvimoliniai jodo ir sieros dioksido kiekiai). **B** tirpalo standartizavimas: 0,10 g kalio-natrio tartrato ($KNaC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$) ištirpino metanolyje ir gavo 5,0 ml tirpalo. Visam standartui nutitruoti sunaudojo 3,4 ml **B** tirpalo.

Iš 0,15 g **X** medžiagos išmaišė 5,00 mililitruose metanolio. Gautą mišinį greitai titravo. Tam sunaudojo 8,50 ml Fischerio reagento (spalva pakito iš geltonos į tamsiai rudą). Laikykite, kad medžiagos titruojamame tirpale ir analizuojamame tirpaluose reaguoja santykiu 1:1, ir katijonas netrukdo reakcijai.

1) Kokių jonų turi **X** medžiagos vandeninis tirpalas (pagal kokybinius bandymus).

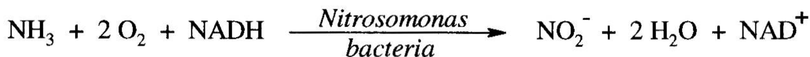
2) Parašykite reakcijų, kurios vyksta standartizuojant a) **A** ir b) **B** tirpalus, lygtis

3) Parašykite dviejų skirtingų **X** medžiagos titravimo reakcijų lygtis.

4) Parašykite **X** medžiagos formulę.

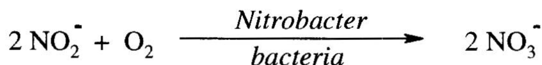
5) a) Koks yra svarbiausias Fišerio titravimo tikslas? b) Ar įmanoma titruoti aldehidų ar ketonų bandinius aprašytuoju Fischerio titravimo būdu. Atsakymą pagrįskite.

76(T). Jeigu amoniako masės dalis yra didesnė nei 1 ppm, jis yra nuodingas vandens gyvūnams. Nitrinimo bakterijos pirmiausia NH_3 paverčia į nitritą, paskui - į nitratą, kuris kaupiasi dirvožemyje:



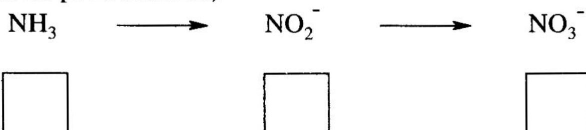
$$NH_3 + 2\,O_2 + NADH \xrightarrow[bacteria]{Nitrosomonas} NO_2^- + 2\,H_2O + NAD^+$$

NADH yra biocheminis kofermento nikotinamido dinukleotido (NAD) reduktorius, o NAD^+ yra oksiduota NAD kofermento forma:



$$2\,NO_2^- + O_2 \xrightarrow[bacteria]{Nitrobacter} 2\,NO_3^-$$

1) Kiekvienu atveju nustatykite azoto N oksidacijos laipsnį. (Atsakymus rašykite kvadratuose po formulėmis)

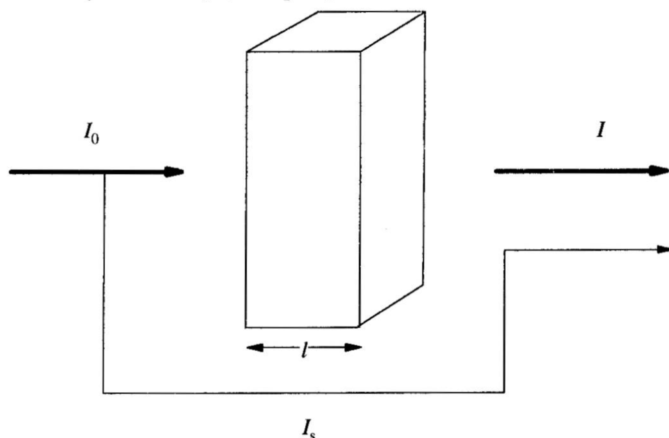


$$NH_3 \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$$

Spektrofotometriškai nitritas nustatomas įpylus specialaus indikatoriaus. Susidaro spalvotas produktas, kuris labiausiai sugeria šviesos bangas, kurių ilgis λ = 543 nm. Analizuojant kiekybiškai, pirmiausia sudaromas kalibracinis grafikas, kuriame atidedama šviesos sugerties priklausomybė nuo nitrito koncentracijos. Naudojama didžiausios sugerties šviesa, kurios λ = 543 nm.

2) Matuojama naudojant didžiausią sugertį atitinkančią šviesą, nes tada:
a) Netrukdo priemaišos.
b) Netrukdo išsklaidyta šviesa.
c) Pasiekiama didžiausio tikslumo.
d) Netinka nei vienas teiginys.
Nurodyk teisingą atsakymą.

Matuojant spektrofotometru su viena kiuvete būtina atsižvelgti į tai, kad 5% į matuoklį patenkančios šviesos eina ne per kiuvetę, bet patenka iš šonų. Tai vadinamoji išsklaidyta šviesa I_s. (žr. 2 pav.).



2 pav. Išsklaidyta šviesa

3) Apskaičiuokite, kokią sugertį A parodys spektrofotometras, jeigu $\varepsilon = 6000$ M^{-1} cm^{-1}, $l = 1$ cm ir $c = 1 \times 10^{-4}$ M

Matuojant vandenyje esančio nitritinio azoto koncentraciją gauti tokie duomenys.

1. Lentelė

Nitritinio azoto koncentracija (ppm)	Sugertis, kai $\lambda = 543$ nm (1,000 cm kiuvetė)
Nėra nitrito	0,003 (dėl tirpiklyje esančių priemaišų)
0,915	0,167
1,830	0,328

4) Iš 1-oje lentelėje pateiktų duomenų nustatykite kalibracinės tiesės $A = m\,c + b$ nuolinkį m ir laisvąjį narį b. Nepamirškite, kad duomenis reikia pataisyti, t.y. atsižvelgti į sugertį dėl priemaišų.

Du kartus išmatavus tiriamo vandens sugertį (bangos ilgis 543 nm, kiuvetės ilgis 2,000 cm) gauti tokie duomenys:

2. Lentelė

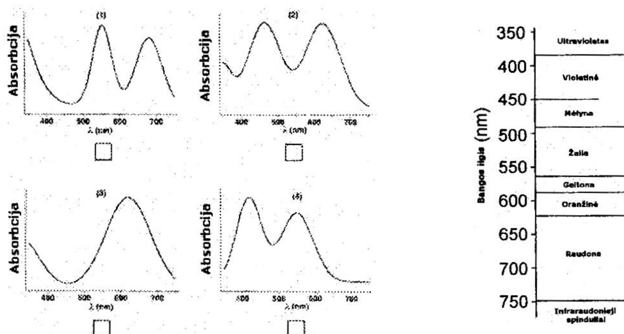
Matavimai	Sugertis
1-as matavimas	0,562
2-as matavimas	0,554

Nitritinio azoto koncentracijai nustatyti tikruosius duomenis galima perskaičiuoti kokie jie būtų 1,000 cm kiuvetei ir pritaikyti šiai kiuvetei mažiausių kvadratų metodu nustatytą lygtį pataisyta sugertis = 0,1769 c + 0,0015 (c išreiškiama ppm).

5) Apskaičiuokite vidurinę nitritinio azoto koncentraciją išreikšdami ją ppm ir $g \cdot ml^{-1}$. *Pastaba*: Naudokite vandens be nitrito sugertį iš 4) užduoties.

77(T). Tamsiai raudonus rubino kristalus naudoja juvelyrai. Nedaugelis žino, kad pirmojo 1960 m. Maimano sukurto lazerio šerdis buvo didelis rubino kristalas. Raudoną spalvą kristalui suteikia į bespalvį aliuminio oksido kristalą (Al_2O_3) įsiterpę šviesą sugeriantys Cr^{3+} jonai. 3*d* sluoksnyje Cr^{3+} jonas turi 3 elektronus. Šviesa sugeriama todėl, kad iš žemesnės energijos 3*d* orbitalių elektronai peršoka į aukštesnės energijos 3*d* orbitales.

1) Pažymėkite rubino šviesos absorbcijos (sugerties) spektrą:



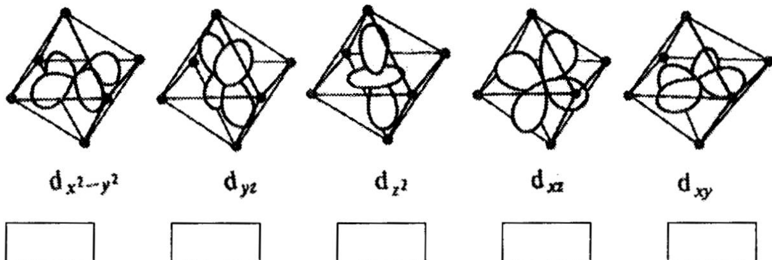
3 pav. Šviesos absorbcijos spektras

Lazeriams naudojamas cilindro formos rubino strypas, kurio ilgis 15,2 cm, o skersmuo 1,15 cm. Cr^{3+} jonai sudaro 0,050% rubino masės. Al_2O_3 tankis yra 4,05 g cm^{-3}. Cr atominė masė yra 52u. (1u=1.67 × 10^{-27} kg).

2) Nustatykite Cr^{3+} jonų skaičių, esantį lazerio rubino strype.

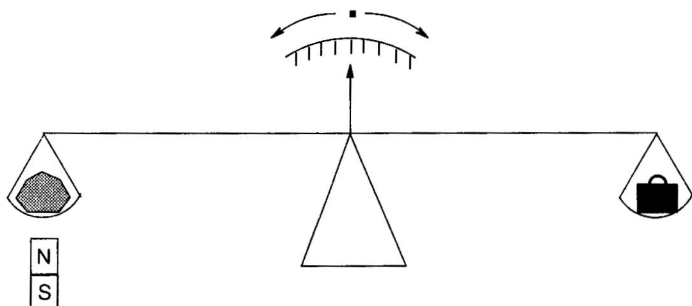
Rubine Cr^{3+} jonai yra apsupti 6-iais deguonies jonais ir išsidėstо oktaedre. Įprastinė 3*d* orbitalių forma pateikta zemiau žemiau. Pakitus 3*d* orbitalių energijai, susidaro trys žemesnės energijos (t_{2g}) ir dvi aukštesnės energijos (e_g) orbitalės.

3) Langeliuose po paveiksliukais parašykite t_{2g} arba e_g simbolį parodantį, kokios orbitalės susidaro iš atitinkamų $3d$ (d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) orbitalių.



4) Pavaizduokite trijų nesužadinto Cr^{3+} jono $3d$ elektronų išsidėstymą pakitusiose orbitalėse; elektronus žymėkite magnetinį sukinį simbolizuojančiomis rodyklėmis.

Ant svarstyklių, kurios padarytos iš neįsimagnetinančios medžiagos, padėtas rubinas. Sureguliavus pusiausvyrą (4 pav.) tiesiai po lėkštele su rubinu buvo pakištas magnetas.



4 pav. Svarstyklės.

5) Nustatykite, kas atsitinka pakišus magnetą (pažymėkite tinkamą langelį).
a) Magnetas traukia rubiną (rubinas nusvyra žemyn).
b) Magnetas neturi įtakos rubinui (svarstyklių peteliai nejuda).
c) Magnetas stumia rubiną (rubinas pakyla aukštyn).
d) Magnetas sukelia svyravimus (rubinas slenka tai aukštyn, tai žemyn).

78(L). Vakuume sulydžius 36 g magnio ($t_{lyd.}$= 651°C) su 62,1 g švino ($t_{lyd.}$=327°C), lydinyje aptiktas junginys, kurio lydymosi temperatūra 680°C. Magnio masės dalis tame junginyje 18,8%.

1) Kokia susidariusio junginio cheminė formulė?
2) Kokia susidariusio junginio masė?
3) Kokia kiekvieno komponento masės dalis lydinyje?

79(L). 20 g kalcio karbonato ir kalio vandenilio karbonato mišinio paveikta druskos rūgšties pertekliumi. Visos išsiskyrusios dujos perleistos per bario hidroksido tirpalą, kurio buvo perteklius.

1) Parašykite vykusių reakcijų bendrąsias ir sutrumpintas jonines lygtis.

2) Apskaičiuokite susidariusių nuosėdų masę.

80(L). Ataušus 500 g 40 % geležies (II)sulfato tirpalo, išsikristalizavo 100 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristalohidračio? Kokia geležies(II)sulfato masės dalis (%) tirpale, likusiame atskyrus susidariusius kristalus ?

81(L). Kokį tūrį 3 mol/l NaCl tirpalo, kurio tankis 1,12 g/ml reikės supilti į 200 ml vandens, norint gauti 10 % tirpalą ?

82(L). Žaliųjų augalų lapuose esančiame chlorofile magnio masės dalis 2,72 %. Kokia chlorofilo molekulinė masė, jeigu jos molekulėje yra tik vienas magnio atomas?

83(L). Automobilių švino akumuliatorių elektrolitas yra 39 % sieros rūgštis, kurios tankis 1,29 g/ml. Tikrinant akumuliatoriaus techninę būklę nustatyta, kad elektrolito tankis 1,25 g/ml ir H_2SO_4 masės dalis tik 35 %. Iš akumuliatoriaus išpilta 3 litrai elektrolito. Kokį tūrį koncentruotos 96 % sieros rūgšties, kurios tankis 1,835 g/ml, reikia įpilti į elektrolitą, kad jis vėl atitiktų techninius reikalavimus ?

84(L). Du cheminiai elementai X ir Y sudaro junginį $X_2Y_2O_3$, kuriame deguonies masės dalis 25,26 %, ir kitą junginį X_2YO_4, kuriame deguonies masės dalis 36,78 %. Kokie cheminiai elementai X ir Y ? Parašykite junginių chemines formules ir nustatykite elemento Y atomų oksidacijos laipsnius. Kuris junginys yra oksidatorius ir kuris reduktorius ? Parašykite bent po vieną oksidacijos-redukcijos reakcijos lygtį.

85(L). Mokyklų chemijos laboratorijose deguonis gaunamas termiškai skaidant kalio permanganatą, o sausas likutis sunaudojamas chlorui gauti iš koncentruotos druskos rūgšties. Pakaitinus 22,12 g kalio permanganato liko 21,16 g sauso likučio. Koks deguonies dujų tūris (n. s.) buvo pagamintas? Kokį didžiausią chloro tūrį (n. s.) galima gauti tą likutį veikiant 36,5 % druskos rūgštimi, kurios tankis 1,18 g/ml ? Koks tūris koncentruotos druskos rūgšties bus sunaudotas?

86(L). Gamtoje garuojant uždariems jūrų vandens baseinams susidaro nuosėdiniai druskų klodai. Jonų koncentracija jūros vandenyje nurodytos 3-oje lentelėje. 20°C temperatūroje druskų tirpumas vandenyje nurodytas 4-oje lentelėje.

3 lentelė. Jonų koncentracija jūros vandenyje g/100 g H_2O

Jonai	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Konc.	1,10	0,04	0,13	0,04	1,97	0,01	0,27	0,01

4 lentelė. Druskų tirpumas vandenyje g/100 g H_2O 20°C temperatūroje.

	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}
Na^+	36,0	90,0	19,4	9,6	21,5
K^+	34,0	65,8	11,1	22,0	111,7
Mg^{2+}	54,5	50,0	36,0		$3{,}2\ 10^{-4}$
Ca^{2+}	74,5	143,0	0,2		$1{,}0\ 10^{-5}$

Kokios pirmosios trys druskos ir kokia tvarka iškris į nuosėdas garuojant jūros vandeniui 20°C temperatūroje? Kiek kartų apytiksliai reikės koncentruoti tirpalą, kad pasirodytų tos nuosėdos? Laikyti, kad, būdamos mišriame tirpale, druskos nepakeičia viena kitos tirpumo.

87(L). Sidabro kiekis jo lydinyje su variu Folgaro metodu buvo nustatomas taip: 0,3000 g lydinio ištirpinta 5 ml koncentruotos 63 % azoto rūgšties, kurios tankis 1,38 g/ml. Gautas tirpalas praskiestas 4-5 kartus ir įlašinti keli lašai koncentruoto $Fe(NO_3)_3$ tirpalo kaip indikatoriaus, iš biuretės nutitruotas 0,100 mol/l KSCN tirpalu, kol kūginėje kolboje virš baltų nuosėdų pasirodo raudona spalva. Titravimui sunaudota 20 ml 0,100 M KSCN tirpalo. Parašykite bendrąsias ir jonines visų reakcijų lygtis. Apskaičiuokite sidabro masės dalį % tiriamajame lydinyje. Kiek molių HNO_3 reagavo su sidabru, kiek su variu, ir kiek jos liko?

88(L). Azoto junginiai plačiai naudojami kaip sprogmenys ir kaip trąšos. Kristalinis, bespalvis, tik iš 2 elementų sudarytas junginys A, kuriame 6,67 % vandenilio, šildomas be oro sprogsta ir susidaro vienodi tūriai B ir C dujų, kurios yra svarbūs reagentai pramoninei azoto trąšų sintezei. Kokios yra medžiagų A, B ir C cheminės formulės?

89(L). Normaliomis sąlygomis 11,2 litro amoniako ir vandenilio mišinio masė yra 5,5 g. Apskaičiuokite mišinio sudėtį masės ir tūrio procentais.

90(L). Sumaišyta 100 ml 0,100 mol/l HF, 200 ml 0,0200 mol/l HBr ir 600 ml 0,0300 mol/l HI tirpalų. Gautas mišinys praskiestas vandeniu iki 4,75 litrų bendro tirpalo tūrio. Vandenilio fluorido disociacijos (jonizacijos) konstanta $K_r=6{,}67\cdot10^{-4}$ Apskaičiuokite:

1) kiekvieno pradinio tirpalo *p*H;
2) galutinio rūgščių mišinio *p*H.

91(L). Mėginys arsenito koncentracijai nustatyti ruošiamas taip: į 11,0 ml tiriamojo tirpalo įlašinama fenolftaleino indikatoriaus; avietine spalva nusidažęs mėginys neutralizuojamas sieros rūgšties tirpalu; po to į tirpalą pridedama natrio

vandenilio karbonato ir praskiedžiama iki 50,0 ml; šiuo tirpalu titruojamas standartinis 0,0275 mol/l jodo tirpalas (indikatorius - krakmolas).

1) Parašykite titravimo metu vykstančios reakcijos lygtį (bendrąją ir joninę).

2) Kodėl ruošiant mėginį dedama natrio vandenilio karbonato? Kodėl tuo pačiu tikslu negalima naudoti natrio hidroksido? Atsakymą pagrįskite reakcijų lygtimis.

3) Apskaičiuokite arsenito koncentraciją pradiniame mėginyje, jeigu 10,0 ml standartiniam jodo tirpalui nutitruoti sunaudota 12,5 ml analizei paruošto arsenito tirpalo.

92(L). Į sandarų reaktorių įdėta balta medžiaga **X** ir įpūsta suspausto kambario temperatūros deguonies. Pakaitinus reaktoriaus turinį iki 300°C, slėgis reaktoriuje buvo p_1=9,97 atm. Atšaldžius iki kambario temperatūros, slėgis reaktoriuje buvo toks pat, kaip prieš kaitinimą, o reaktoriaus dugne buvo pastebėta skaidraus bespalvio skystčio **Y** bei baltos medžiagos **Z**. Tuomet reaktorius buvo kaitinimas iki 500°C ir paliktas iš lėto vėsti. Temperatūrai nukritus iki 300°C, slėgis buvo p_2=10,32 atm. Atvėsinus iki kambario temperatūros, slėgis sumažėjo iki p_3=4,82atm. Naudojantis reaktoriaus dugne esančia sklende, kieta medžiaga ir vanduo buvo pašalinti iš reaktoriaus, po to į jį buvo įpurkšta vandeninio $Ca(OH)_2$ tirpalo. Susidarė baltos spalvos nuosėdos **D,** o slėgis sumažėjo iki p_4=4,27 atm. Ištyrus reaktoriuje likusias dujas nustatyta, kad liko tik deguonis. Nuosėdas **D** paveikus HCl tirpalu, pradėjo skirtis bespalvės bekvapės dujos **E**. Kas yra **X, Y, Z, D, E**? Kokios reakcijos vyko reaktoriuje? Skaičiuodami laikykite, kad kambario temperatūra yra 25°C.

93(L). 56,75 g nežinomo metalo sulfato kristalohidračio ištirpinus vandenyje pagaminta 500 ml tirpalo. Analizei buvo paimti du 20,0 ml tūrio šio tirpalo bandiniai. Vienas paveiktas 0,1 mol/l koncentracijos amoniako tirpalo pertekliumi, o kitas – 0,05 mol/l bario chlorido tirpalo pertekliumi. Abiem atvejais susidarė nuosėdos. Abejos nuosėdos buvo atskirtos ir iškaitintos ir pasvertos. Iš pirmojo bandinio buvo gauta 0,348 g, o iš antrojo – 2,381 g kietos medžiagos. Nustatykite kristalohidračio formulę.

94(B). Kokio storio sluoksnis susidarytų, jeigu 1 mol žirnių tolygiai paskirstytume Žemės dydžio rutulio paviršiuje? Laikykite, kad žirniai išsidėsto *fcc* būdu (*fcc* – face centered cubic – kubinis centruotojo paviršiaus išsidėstymas). Žirnio skersmuo 6 mm. Žemės paviršiaus plotas $5{,}10 \cdot 10^8$ km^2. Laikykite, kad Žemės paviršius yra be jokių įdubų bei kalnų.

Kas atsitiktų, jeigu 1 mol žirnių sumaišytume su 1 mol lubinų sėklų, kurių skersmuo 2 mm? Į šį klausimą atsakykite apvesdami teisingą atsakymą žyminčią raidę. Pasirinktą atsakymą papildykite įrašydami trūkstamus žodžius į daugtaškių vietas.

1)Kadangi dalelių skersmenų santykis mažesnis už 0.414, tai *fcc* išsidėstymas persitvarkytų į .... išsidėstymą ir sluoksnio storis taptų ....

2)Lubinai įkristų į *fcc* išsidėstymo .... tuštumas, į kurias telpančių sėklų didžiausias skersmuo gali būti .... Sluoksnio storis liktų nepakitęs.

3)Lubinai užimtų *fcc* išsidėstymo .... tuštumas, todėl sluoksnis pastorėtų ir būtų ....

4)Lubinų sėklos netilptų nė į vieną *fcc* išsidėstymo tuštumą. Jos sudarytų atskirą sluoksnį, kuris būtų virš žirnių sluoksnio. Bendras abiejų sluoksnių storis būtų ....

5)Lubinų sėklos vienodai lengvai tilptų tiek į ...., tiek į .... *fcc* išsidėstymo tuštumas. Sluoksnio storis nepakistų.

Sferos paviršiaus plotas ir tūris apskaičiuojamas taip: $S = 4\pi r^2$, $V = 4/3\pi r^3$.

95(B). Azotas sudaro daugiau kaip 20 dvinarių junginių su vandeniliu. Labiausiai žinomi ir svarbiausi yra amoniakas NH_3, hidrazinas N_2H_4, vandenilio azidas HN_3 (hidrazoinė rūgštis, kurios molekulės neciklinės) ir ciklotriazenas HN_3.

1) Sudarykite visas įmanomas vandenilio azido HN_3 ir ciklotriazeno HN_3 taškines elektronines (t.y. Liuiso) formules. Virš kiekvieno atomo simbolio parašykite to atomo formalųjį krūvį.

2) Nurodykite, kurios dvi iš jūsų sudarytų vandenilio azido struktūrų yra svarbiausios nagrinėjant rezonansinio hibrido sandarą.

3) Remdamiesi valentinio sluoksnio elektronų porų stūmos (VSEPR) teorija numatykite, kokie apytiksliai turėtų būti vandenilio azido molekulės valentiniai kampai.

4) Nustatykite kiekvieno azoto atomo hibridizaciją dviejose svarbiausiose vandenilio azido molekulės rezonansinio hibrido struktūrose.

Hidrazinas N_2H_4 yra raketinis kuras. Hidrazino oksidacija yra ryškiai egzoterminė:



$$N_2H_4(s) + O_2(d) \rightarrow N_2(d) + 2H_2O(s); \quad \Delta H^\circ = -622{,}0 \text{ kJ/mol}$$

Standartinė susidarymo entalpija: $\Delta H_f{}^\circ[H_2O(s)] = -285{,}8$ kJ/mol

5) Apskaičiuokite $N_2H_4(s)$ standartinę susidarymo entalpiją.

96(B). 1,29 g kristalinės selenito rūgšties H_2SeO_3 ištirpinta distiliuotame vandenyje ir pagaminta 100 ml tirpalo. Į gautą tirpalą panardinti pH-metro elektrodai. Kokius skaičius rodys pH-metro ekranėlis? (atsakymą įrašykite į lentelę)

Į selenito rūgšties tirpalą porcijomis po 5,00 ml buvo pilama natrio hidroksido tirpalo (c=1.00 mol/l). Išmaišius tirpalą kiekvieną kartą buvo matuojamas pH.

Apskaičiuokite šešių pH matavimų rezultatus ir įrašykite juos į 5-tą lentelę. Selenito rūgšties logaritmuotos konstantos: $pK_1=2{,}62$; $pK_2=8{,}32$.

Dėmesio! Skaičiuodami laikykite, kad pridėjus hidroksido tirpalo tūris nekinta!

5 lentelė

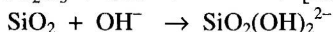
Eil.Nr.	Bendras įpilto NaOH tirpalo tūris, ml	Bendroji reakcijos lygtis	pH skaičiavimo formulė	Apskaičiuota pH reikšmė
1.	0			
2.	5,00			
3.	10,00			
4.	15,00			
5.	20,00			
6.	25,00			

97(T). Vienas iš didžiausių Graikijos fabrikų įsikūręs netoli senųjų Delfų. Jis gamina aliuminio oksidą (Al_2O_3) ir aliuminio metalą iš mineralo boksito, kuris kasamas Parnaso kalne. Apytikslė boksito formulė $AlO_x(OH)_{3-2x}$ kur $0<x<1$.

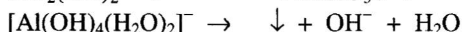
Al metalo gamyba yra dviejų stadijų.

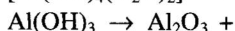
1) Bayerio procesas: Boksito ekstrakcija, gryninimas ir dehidratacija (pramonėje naudojamas boksitas, kurio sudėtis Al_2O_3 40-60%, H_2O 12-30%, SiO_2 laisvas ir susijungęs 1-15%, Fe_2O_3 7-30%, TiO_2 3-4%, F, P_2O_5, V_2O_5, kita 0,05-0,2%). Procesas susideda iš tirpinimo vandeniniame NaOH, netirpių priemaišų atskyrimo, dalinio aliuminio hidroksido nusodinimo ir kaitinimo 1200°C temperatūroje. Šias lygtis papildykite trūkstamomis formulėmis ir išlyginkite.


$Al_2O_3 + OH^- + \qquad \rightarrow [Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$

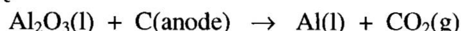

$SiO_2 + OH^- \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-}$


$SiO_2(OH)_2^{2-} + \qquad \rightarrow CaSiO_3\downarrow +$

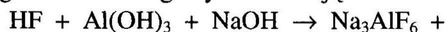

$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^- \rightarrow \qquad \downarrow + OH^- + H_2O$


$Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 +$

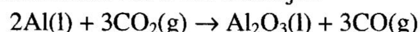
2) Héroult-Hall procesas: Gryno aliuminio oksido, ištirpinto išlydytame kriolite, Na_3AlF_6, elektrolizė. Elektrolito sudėtis: Na_3AlF_6 (80-85%), CaF_2 (5-7%), AlF_3 (5-7%), Al_2O_3 (2-8%, nuolat papildoma). Elektrolizuojama 940°C temperatūroje, pastoviame 1 atm slėgyje grafitu išklotame plieniniame reaktoriuje, kuris kartu yra ir katodas. Anodai – angliniai. Išlyginkite bendrąją elektrolizės lygtį:


$Al_2O_3(l) + C(anode) \rightarrow Al(l) + CO_2(g)$

Kriolitas yra gana retas mineralas, todėl jo pasigaminama. Papildykite ir išlyginkite kriolito gamybos reakciją:


$HF + Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na_3AlF_6 +$

3) Naudodamiesi ta pačia lentele ir atsižvelgdami į nurodytas būsenas apskaičiuokite ΔH ir ΔG reakcijai:


$2Al(l) + 3CO_2(g) \rightarrow Al_2O_3(l) + 3CO(g)$

papildomai duota $\Delta S = -126\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

4) Grynas aliuminis yra sidabriškai baltas metalas, kurio elementarioji gardelė - centruotojo paviršiaus kubinė (fcc). Aliuminis gerai tirpsta karštoje koncentruotoje druskos rūgštyje sudarydamas katijonus $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, o stiprios bazės kambario temperatūroje tirpale sudaro hidratuotus tetrahidroksilaliuminato anijonus $[Al(OH)_4]^-(aq)$. Abiem atvejais skiriasi H_2. AlF_3 yra gaunamas Al_2O_3 veikiant HF dujomis 700°C temperatūroje. Kiti halogenidai AlX_3 gaunami tiesiogiai egzotermiškai reaguojant tam tikromis vieninėms medžiagoms. Parašykite visų keturių, ką tik aprašytų reakcijų lygtis.

5) $AlCl_3$ yra kieta kristalinė medžiaga, kurios kristalinė gardelė yra sluoksniuota, o aliuminio Al(III) koordinacijos skaičius 6. Tačiau lydant (192.4°C) sandara pakinta. Susidaro molekulinis dimeras Al_2Cl_6, o aliuminio koordinacijos skaičius esti 4. Dujų fazėje kovalentinis molekulinis dimeras aukštoje temperatūroje disocijuoja sudarydamas trikampes plokščias $AlCl_3$ molekules.

Molekulinio dimero Al_2Cl_6 ryšių ilgiai Al — Cl yra dvejopi - 206 ir 221 pm. Nupieškite dimero erdvinę struktūrą ir piešinyje parašykite, kurie ryšiai yra kokio ilgio.

6) Parašykite, kokia yra Al atomo (atomų) hibridizacija Al_2Cl_6 ir $AlCl_3$ molekulėse?

Elektrolizuojant lygiagrečiai vyksta papildomos reakcijos, suardančios grafito anodus ir sumažinančios išeigą.

7) 6 lentelėje pateikti termodinaminiai parametrai, kuriuos laikykime nepriklausomais nuo temperatūros. Apskaičiuokite ΔH, ΔS ir ΔG 940°C temperatūroje šiai reakcijai:

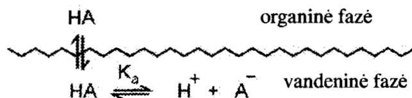


$C(graphite) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$.

6 lentelė. Termodinaminiai parametrai

	Al(s)	$Al_2O_3(s)$	C(graphite)	CO(g)	$CO_2(g)$	$O_2(g)$
ΔH_f^o (kJ.mol^{-1})	0	−1676	0	−111	−394	
S^o (J.K^{-1}.mol^{-1})	28	51	6	198	214	205
ΔH_{lydymo} (kJ.mol^{-1})	11	109				

98(T). Nedisocijuota silpnosios organinės rūgšties HA forma išekstrahuojama iš vandeninio tirpalo panaudojus su vandeniu nesimaišantį organinį tirpiklį:



Kurie teiginiai teisingi?

1) Rūgšties HA pasiskirstymo konstanta (K_D) priklauso nuo vandeninės fazės rūgštingumo rodiklio pH.

2) HA visiškai ekstrahuojasi iš parūgštintų tirpalų.

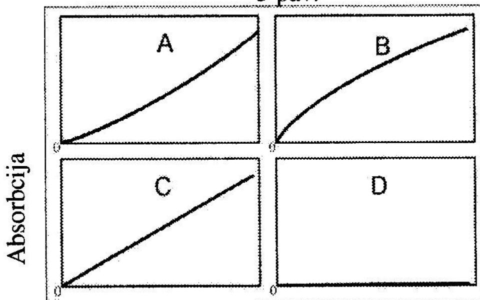
3) HA pasiskirstymo santykis (D) priklauso nuo vandeninio tirpalo pH.

4) Iš visų veiksnių didžiausios įtakos pasiskirstymo santykiui (D) turi HA koncentracija.

99(T). Matuota silpnos rūgšties HX tirpalų absorbcija keičiant koncentraciją. Kuri kreivė atitinka kurį iš žemiau pateiktų atvejų:

1 atvejis. Tirpinys – tik HX. Šviesą sugeria tik nedisocijuota forma HX.

5 pav.



Bendra HX formų koncentracija

2 atvejis. Tirpinys – tik HX. Šviesą sugeria tik jonizuota forma X^-.

3 atvejis. Į HX įpilta perteklius stiprios bazės. Šviesą sugeria tik nedisocijuota forma HX.

4 atvejis. Į HX įpilta perteklius stiprios rūgšties. Šviesą sugeria tik nedisocijuota forma HX.

5 atvejis. Tirpinys – tik HX. Šviesą sugeria abi formos – ir HX, ir X^-. Matavimai atlikti esant tokiam bangos ilgiui, kai abiejų formų absorbcijos koeficientai lygūs tarpusavyje ir didesni už nulį.

100(T). Kuri rūgštis pati stipriausia?

1) Perchlorato rūgštis, $HClO_4$.
2) Chlorato rūgštis, $HClO_3$.
3) Chlorito rūgštis, $HClO_2$.
4) Hipochlorito rūgštis, HClO.
5) Jos visos vienodai stiprios, nes turi chloro.

101(T). Geležies kristale jos koordinacijos skaičius yra 8. Kokia yra geležies elementarioji gardelė?

1) Paprastoji kubinė.
2) Centruotojo tūrio kubinė.
3) Tankiausios sanglaudos kubinė.
4) Tankiausios sanglaudos heksagoninė.
5) Nė viena.

102(T). Kurio elemento trečioji jonizacijos energija yra didžiausia?

1) B 2) C 3) N 4) Mg 5) Al

103(T). Lentelėje surašytos elemento, priklausančio antrajam periodui, pirmosios šešios jonizacijos energijos (IE išmatuota elektronvoltais, eV).

Nustatykite elementą.

IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6
11	24	48	64	392	490

1) B 2) C 3) N 4) O 5) F

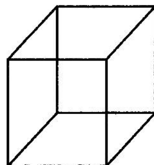
104(T). Sidabro kristalinė sandara yra centruotojo paviršiaus kubinė (fcc).

1) Papildykite piešinį, kad matytume fcc gardelę.

2) Kiek atomų tenka vienai fcc elementariajai gardelei?

3) Sidabro tankis 10,5 g/ml. Apskaičiuokite elementariosios gardelės briaunos ilgį.

4) Apskaičiuokite sidabro atomo spindulį.



105(T). Ar šie teiginiai teisingi, ar ne?

1) HF virimo temperatūra aukštesnė už HCl.

2) HBr virimo temperatūra žemesnė už HI

3) Gryną HI galima gauti, vyksla KI reakcija su koncentruota sieros rūgštimi.

4) Amoniako tirpalas turi konjuguotą porą $NH_3 - NH_4^+$ ir yra buferinis tirpalas.

5) Grynas 80°C temperatūros vanduo yra rūgštus.

6) Elektrolizuojant vandeninį KI tirpalą grafitiniais elektrodais, tirpalo pH prie katodo tampa žemesnė už 7.

106(T). Tam tikros koncentracijos ir temperatūros HNO_3 reaguoja su Zn išskirdamas NO_2 ir NO molių santykiu 1:3. Kiek molių HNO_3 sunaudojama reaguojant 1 mol Zn?

1) 2,2

2) 2,4

3) 2,6

4) 2,8

5) 3,0

6) 3,2

107(T). Kuri lygtis teisingai susieja labai mažai tirpaus junginio $Th(IO_3)_4$ tirpumą s (mol/l) su tirpumo sandauga K_{sp}:

1) $s = (K_{sp}/ 128)^{1/4}$;

2) $s = (K_{sp}/ 256)^{1/5}$;

3) $s = 256\ K_{sp}^{1/4}$;

4) $s = (128\ K_{sp})^{1/4}$;

5) $s = (256\ K_{sp})^{1/5}$;

6) $s = (K_{sp}/128)^{1/5} / 2$.

108(T). Kurią lygtį reikia naudoti norint tiksliai apskaičiuoti $[H^+]$ tiek normalios, tiek labai mažos koncentracijos vandeniniuose HCl tirpaluose? (K_w=$\times 10^{-14}$ M^2).

1) $[H^+] = c_{HCl}$
2) $[H^+] = c_{HCl} + K_w/[H^+]$
3) $[H^+] = c_{HCl} + K_w$
4) $[H^+] = c_{HCl} - K_w/[H^+]$

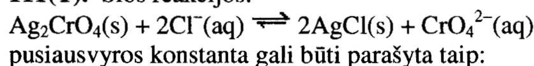
109(T). Gliukozės ($C_6H_{12}O_6$) molinė masė 180 g/mol, N_A - Avogadro konstanta. Kuris vienas teiginys neteisingas?

1) 1000 ml tirpalo, kuriame yra 90 g gliukozės, molinė koncentracija yra 0,5M.
2) 1,00 mmol gliukozės masė yra 180 mg.
3) 0,0100 mol gliukozės susideda iš $0.0100 \times 24 \times N_A$ įvairių atomų.
4) 90,0 g gliukozės yra $3 \times N_A$ anglies atomų.
5) 100 ml 0,10 M tirpale yra 18 g gliukozės.

110(T). Skysto junginio B tankis yra ρ g/ml, jo molinė masė M g/mol. N_A – Avogadro konstanta. Skysčio B molekulių skaičius 1 litre yra:

1) $(1000 \times \rho) / (M \times N_A)$;
2) $(1000 \times \rho \times N_A) / M$;
3) $(N_A \times \rho) / (M \times 1000)$;
4) $(N_A \times \rho \times M) / 1000$.

111(T). Šios reakcijos:



$Ag_2CrO_4(s) + 2Cl^-(aq) \rightleftharpoons 2AgCl(s) + CrO_4^{2-}(aq)$

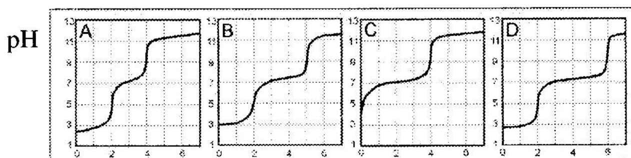
pusiausvyros konstanta gali būti parašyta taip:

1) $K = K_{sp(Ag2CrO4)} / K_{sp(AgCl)}^2$;
2) $K = K_{sp(Ag2CrO4)}\ K_{sp(AgCl)}^2$;
3) $K = K_{sp(AgCl)} / K_{sp(Ag2CrO4)}$;
4) $K = K_{sp(AgCl)}^2 / K_{sp(Ag2CrO4)}$;
5) $K = K_{sp(Ag2CrO4)} / K_{sp(AgCl)}$.

112(T). Kiek ml 1,00 M NaOH reikia įpilti į 100,0 ml 0,100 M H_3PO_4 tirpalo, norint gauti fosfatinį buferinį tirpalą, kurio pH yra apie 7,2? (H_3PO_4 pK vertės yra $pK_1 = 2,1$, $pK_2 = 7,2$, $pK_3 = 12,0$)

1) 5,0 ml;
2) 10,0 ml;
3) 15,0 ml;
4) 20,0 ml.

113(T). Tirpalas, kuriame yra H_3PO_4 ir/arba NaH_2PO_4, titruojamas stipria baze. Kuri titravimo kreivė atitinka kurį iš pateiktųjų atvejų? (H_3PO_4: $pK_1 = 2,1$, $pK_2 = 7,2$, $pK_3 = 12,0$) (6 pav.)



6 pav. Titravimo kreivės

1 atvejis. Pradiniame tirpale buvo tik H_3PO_4.
2 atvejis. Pradiniame tirpale buvo H_3PO_4 ir NaH_2PO_4 molių santykiu 2:1.
3 atvejis. Pradiniame tirpale buvo H_3PO_4 ir NaH_2PO_4 molių santykiu 1:1.

114(T). Raketose NN-dimetilhidrazinas $(CH_3)_2NNH_2$ naudojamas kaip kuras, o kaip oksidatorius N_2O_4 (abu skysti). Abu komponentai sumaišomi stechiometriniu santykiu, o produktai yra tik N_2, CO_2 ir H_2O (visi produktai yras dujos). Kiek molių dujų susidarys sunaudojus 1 mol $(CH_3)_2NNH_2$?
1) 8; 2) 9; 3) 10; 4) 11; 5) 12.

115(L). 7 Lentelėje nurodyta įvairių koncentracijų HCl ir NaOH tirpalų pH 23°C temperatūroje.

7 lentelė

Medžiaga	Koncentracija mol/l	Apskaičiuota jonų koncentracija mol/l		Apskaičiuotas tirpalo		Eksperimentiškai išmatuotas tirpalo pH	Tirpalo terpė
		H_3O^+	OH^-	pH	pOH		
HCl	10^{-2}	10^{-2}		2		2,0	Rūgšti
HCl	10^{-5}	10^{-5}		5		5,0	
HCl	10^{-7}	10^{-7}		7		6,8	
HCl	10^{-8}	10^{-8}		8		6,96	
HCl	10^{-9}	10^{-9}		9		6,99	
H_2O	Grynas	10^{-7}	10^{-7}	7	7	7,00	
NaOH	10^{-9}		10^{-9}		9	7,01	
NaOH	10^{-8}		10^{-8}		8	7,04	
NaOH	10^{-7}		10^{-7}		7	7,2	
NaOH	10^{-5}		10^{-5}		5	9,0	
NaOH	10^{-2}		10^{-2}		2	12,0	Šarminė

1) Parašykite HCl jonizacijos, NaOH disociacijos ir H_2O jonizacijos lygtis
2) Užpildykite visus tuščius lentelės langelius
3) Ar visų tirpalų pH apskaičiuoti teisingai?
4) Paaiškinkite, kodėl labai praskiestų tirpalų apskaičiuotos pH vertės nesutampa su išmatuotomis?

5) Suraskite tokį pH skaičiavimo būdą, kad apskaičiuotosios 10^{-8} mol/l HCl ir 10^{-7} mol/l NaOH tirpalų pH vertės sutaptų su eksperimentinėmis.

116(L). Šarminių metalų fizikinės konstantos nurodytos 8 lentelėje.

8 lentelė

Konstanta\Elementas	Li	Na	K	Rb	Cs
Z	3	11	19	37	55
A	6,94	22,99	39,1	85,47	132,91
r_{atomo}, nm	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268
ρ g/ml	0,54	0,97	0,86	1,5	1,9
$Q_{sublimacijos}$ kJ/mol	159,3	92,0	90,4	82,1	78,5
T_{lyd} °C	180,5	97,8	63,6	39,5	28,4
Kietumas (Moso)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Kristalo gardelė	Kubinė tūryje centruota. Atomai užima 68 % jos tūrio				

Visos šarminių metalų konstantos dėsningai kinta, išskyrus tankį ir kietumą.

1) Ar tai išimtis?

2) Kodėl metalinio kalio tankis yra mažesnis už natrio tankį, nors jo atominė masė didesnė? Atsakymą pagrįskite skaičiuodami.

117(L). Suaugusio žmogaus organizme yra 5 litrai kraujo. Normalioje būsenoje hormono adrenalino $C_9H_{13}NO_3$ koncentracija kraujyje yra 10^{-10} mol/l. Kiek molių, molekulių ir gramų adrenalino yra žmogaus kraujyje?

Streso būsenoje, pavyzdžiui, ruošiantis kovai, per kelias sekundes adrenalino koncentracija kraujyje padidėja iki 1000 kartų.Kiek gramų adrenalino organizmas išskiria į kraują per tą laiką?

118(L). Kokią masę $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ reikia ištirpinti 300 g vandens, kad kiekviename tirpalo grame būtų po 0,25 g bevandenės druskos?

119(L). Parašykite cheminę formulę druskos, kurios sudėtis masės dalimis yra tokia: 21,21 % azoto, 6,82 % vandenilio, 23,49 % fosforo ir 48,48 % deguonies. Pasiūlykite paprasčiausią druskos gavimo būdą ir parašykite reakcijos lygtį.

120(L). Mokytojas į cilindrą įpylė rausvai violetinio tirpalo, o ant viršaus labai atsargiai, kad nesusimaišytų, cilindro sienele užpylė storą sluoksnį vandens. Cilindre buvo du ryškūs skysčio sluoksniai: apatinis - rausvai violetinis, viršutinis – bespalvis. Cilindrą uždengė stiklo plokštele ir pastatė į spintelę, kad jo niekas nejudintų.

Kitą dieną mokytojas išėmė cilindrą ir parodė bandymo rezultatus. Mokinių nuostabai, sluoksnių jau nebebuvo, visas skystis cilindre buvo vienodai rožinis. Paaiškinkite:

1) Kodėl iš pradžių vanduo nesusimaišė su tirpalu, ir tirpalas liko apačioje?

2) Kodėl per parą visas skystis pasidarė rožinis, nors jo niekas nemaišė?

3) Kodėl sumažėjo tirpalo spalvos intensyvumas ir šiek tiek pakito jo atspalvis?

4) Kokia cheminė medžiaga buvo ištirpinta?

121(L). Sudeginus 20,8 g pirito FeS_2 ir pirotino FeS mišinio, susidarė 6,67 litro dujų (n.s). Apskaičiuokite kiekvieno mineralo masės dalį mišinyje (%) ir kieto likučio masę po sudeginimo.

122(L). Paprasčiausią boro hidridą – diboraną B_2H_6 galima susintetinti kaitinant B_2O_3, Al, H_2 ir katalizatorių ($AlCl_3$) 150 °C temperatūroje ir dideliame – 750 atm slėgyje:



$$B_2O_3 + 2Al + 3H_2 \rightarrow B_2H_6 + Al_2O_3$$

Storasieniame reaktoriuje kaitinta 120 g B_2O_3, 80 g Al ir 10 g H_2. Diborano išeiga 45%.

1) Apskaičiuokite susidariusio diborano B_2H_6 masę.

2) Sudarykite diborano B_2H_6 struktūrinę formulę. Žinoma, kad diborano molekulėje atstumai tarp boro ir vandenilio atomų yra skirtingi – vieni 119 pm, kiti –133 pm. Struktūrinėje formulėje pažymėkite, kurie ryšiai yra kokio ilgio. Parašykite, kuo ypatingi diborano molekulės cheminiai ryšiai.

123(L). Šildant 1,000 kg 0 °C temperatūros ledo luitą vyko tokie kitimai:



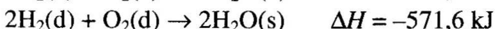
$$H_2O(k, 0\ °C) \rightarrow H_2O(s, 0\ °C) \rightarrow H_2O(s, 100\ °C) \rightarrow H_2O(d, 100\ °C)$$

Sprendžiant uždavinį reikės šių duomenų:

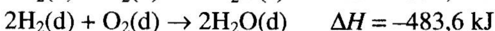
- skysto vandens molinė šiluminė talpa 74,88 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, t.y. norint sušildyti 1 mol $H_2O(s)$ vienu laipsniu, reikia sunaudoti 74,88 J šilumos
- įvairių būsenų vandens susidarymo termocheminės lygtys:



$2H_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2H_2O(k)$ $\Delta H = -583{,}6$ kJ



$2H_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2H_2O(s)$ $\Delta H = -571{,}6$ kJ



$2H_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2H_2O(d)$ $\Delta H = -483{,}6$ kJ

- Metano molinė degimo šiluma 890 kJ/mol, t.y. sudegus 1 mol metano išsiskiria 890 kJ šilumos.
- Gamtinių dujų 96% tūrio sudaro metanas CH_4. Likusioji dalis – nedegios priemaišos.

1) Apskaičiuokite, kiek litrų gamtinių dujų (n.s.) reikia sudeginti, kad gautos šilumos pakaktų:

a) 1 kg 0 °C temperatūros ledo $H_2O(k)$ išlydyti;

b) 1 kg skysto 0 °C temperatūros vandens $H_2O(s)$ įkaitinti iki 100 °C – virimo temperatūros;

c) 1 kg 100 °C skysto vandens $H_2O(s)$ paversti 100 °C temperatūros vandens garais $H_2O(d)$.

2) Kaip reikia pakeisti sąlygas, kad vanduo:

a) lydytųsi žemesnėje negu 0 °C temperatūroje; b) virtų žemesnėje negu 100 °C temperatūroje.

3) Kalibruojant termometrus reikia sukurti tiksliai apibrėžtas sąlygas. Viena iš tokių būsenų yra vandens trigubasis taškas, kuris nusistovi 0,01 °C temperatūroje ir 4,56 mm Hg slėgyje. Apibūdinkite, vandens trigubojo taško būseną.

124(L). Vienprotonės rūgšties HA (A – rūgšties liekana) 0,373 % tirpalo tankis ρ=1,000 g/ml, rūgštingumo rodiklis pH = 1,70. Praskiedus tirpalą du kartus, jo pH padidėjo iki 1,89.

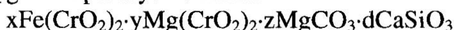
1) Apskaičiuokite rūgšties disociacijos (jonizacijos) konstantą ir pradinio tirpalo molinę koncentraciją.

2) Nustatykite rūgšties molinę masę ir molekulinę formulę. Žinoma, kad 1,46% rūgšties masės sudaro vandenilis, 46,72% – deguonis. Likusioji dalis - nežinomas elementas.

125(L). Minerologai ir geologai uolienose esančių elementų kiekį išreiškia jų oksidų procentais. Į laboratoriją atnešto chromo rūdos mėginio pase buvo nurodyti tokie duomenys: 45,6% Cr_2O_3, 16,12% MgO ir 7,98% Fe_2O_3. Iš tikrųjų sausoje rūdoje yra ne oksidai, o šie junginiai: $Fe(CrO_2)_2$, $Mg(CrO_2)_2$, $MgCO_3$ ir $CaSiO_3$. Jokių kitų junginių rūdoje nėra.

1) Naudodamiesi rūdos paso duomenimis apskaičiuokite kiekvieno rūdoje esančio junginio –$Fe(CrO_2)_2$, $Mg(CrO_2)_2$, $MgCO_3$ ir $CaSiO_3$ – masės dalį procentais.

2) Rūdos sudėtį galima parašyti formule:



$$xFe(CrO_2)_2{\cdot}yMg(CrO_2)_2{\cdot}zMgCO_3{\cdot}dCaSiO_3$$

(x, y, z ir d – molinį santykį parodantys sveikieji skaičiai). Nustatykite šiuos skaičius.

3) Rūdą paveikus koncentruotos druskos rūgšties HCl(aq) tirpalu, reaguoja tik junginiai be chromo. Parašykite vykusių reakcijų bendrąsias ir sutrumpintas jonines lygtis.

4) Geležies Fe^{3+} ir tiocianato SCN^- jonai sudaro raudonos spalvos junginį, kuris tinka kalorimetriniams matavimams – koncentracijai nustatyti pagal spalvos intensyvumą. Norėdamas patikrinti rūdos paso duomenis laborantas paruošė du tirpalus. Tiriamajam tirpalui gaminti sunaudojo 5,39 g rūdos, o standartiniam – 0,5166 g grynos geležies. Abu mėginiai buvo veikiami rūgštimis ir oksidatoriais (kad visa geležis pavirstų Fe^{3+} jonais), amonio tiocianato tirpalo pertekliumi (kad susidarytų spalvotas junginys) ir praskiesti vandeniu. Tiek tiriamojo, tiek standartinio tirpalo tūris 100,0 ml. Naudodamas vienodo dydžio matavimo indelius laborantas fotokalorimetru išmatavo, kad tiriamojo tirpalo absorbcija A_{tir}=0,27, o standartinio - A_{st}=0,50. Remdamiesi laboranto matavimais apskaičiuokite Fe_2O_3 masės dalį rūdoje. Skaičiuodami remkitės Bero dėsniu: A=εlc.

Čia: A - šviesos absorbcija; ε - šviesos absorbcijos koeficientas, būdingas kiekvienam šviesą absorbuojančiam junginiui ir priklauso nuo jo savybių; c -

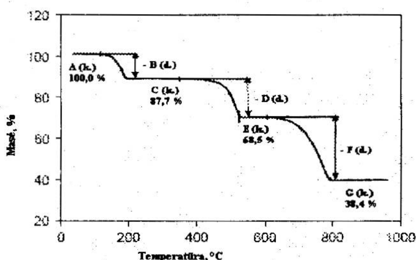
šviesą absorbuojančios medžiagos tirpalo molinė koncentracija; l - optinio kelio ilgis – atstumas, kurį šviesos spindulys nueina absorbuojančios medžiagos tirpale.

126(L). Termogravimetrinės analizės (TGA) prietaisą supaprastintai galima įsivaizduoti kaip svarstykles su kaitinimo krosnele. Medžiaga kaitinama ir tuo metu matuojama jos masė. Jeigu medžiagai skylant susidaro dujiniai produktai, tai prietaisas rodo masės mažėjimą. Tokiu prietaisu tiriant baltos spalvos junginį A nustatyta, kad 216 °C temperatūroje vyksta skilimo reakcija. Išsiskiria medžiaga B ir lieka junginys C. Likutį įkaitinus iki 515 °C išsiskyrė dujinis oksidas D ir susidarė junginys E. Temperatūrai pakilus iki 797 °C, išlėkė dujos F ir liko kristalinė, balta medžiaga G, kurios M=56,1 g/mol. Jeigu dujas F leistume į $Ca(OH)_2$ tirpalą, tai susidarytų drumzlės. 7 pav. pateikta junginio A termogravimetrinė kreivė, kuri rodo kaitinamo mėginio masės mažėjimą. Procentais nurodyta susidariusios medžiagos masė pradinio mėginio masės atžvilgiu. Ištyrus junginio G kristalinę sandarą paaiškėjo, kad jos kristalinė gardelė yra kubinė centruotojo paviršiaus. Gardelės parametras a = 0,4812 nm (8 pav.).

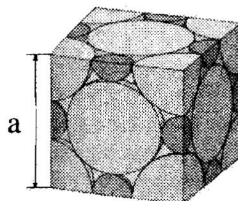
1) Parašykite junginių A, B, C, D, E, F, G formules, bei vykstančių reakcijų bendrąsias lygtis.

2) Apskaičiuokite kiek medžiagos G formulinių vienetų tenka vienai elementariajai gardelei.

3) Apskaičiuokite G medžiagos tankį g/ml.



7 pav. Junginio **A** terminio skilimo kreivė



8 pav. Junginio **G** elementarioji gardelė

127(B). Du chemikai analizei gavo du indentiškus metalo pavyzdžius. Abiejų pavyzdžių masė buvo vienoda, jų tankis – 5,245 g·cm^{-3}. Chemikai rentgeno struktūrinės analizės metodu nustatė, kad metalo gardelė yra tūryje centruota kubinė gardelė. Jos briaunos ilgis lygus 45,82 nm.

Mažiau atidus chemikas paliko pavyzdį ore, kur jo paviršius greitai prarado metalinį blizgesį. Kuomet jis susmulkino pavyzdį ir sudėjo į stiklinę su vandeniu, prasidėjo energinga reakcija. Galiausiai stiklinėje susidarė baltų nuosėdų, o tirpalo terpė buvo stipriai šarminė. Tirpalas su nuosėdomis buvo parūgštintas druskos rūgštimi ir atsargiai išgarintas. Gauta 363,7 mg bespalvių kristalų. Prie kristalų pridėta sieros(IV) oksichlorido ir kaitinta su grįžtamuoju šaldytuvu iki tol, kol nustojo skirtis dujos. Susidarė 340,0 mg higroskopiškų baltų kristalų. Jų IR spektre

atsirado keturios adsorbcijos juostos*. Junginys buvo perkeltas į stiklinėlę ir ištirpintas nedideliame kiekyje vandens. Į tirpalą buvo pilama praskiestos sieros rūgšties tol, kol nebesusidarė daugiau nuosėdų. Gauta 166,9 mg bespalvių kristalų, juos pakaitinus masė sumažėjo iki 134,2 mg ir daugiau nebekito.

Kitas chemikas buvo išradingesnis. Jis inertinėje atmosferoje ištirpino savo pavyzdį skystame amoniake ir gavo mėlyną tirpalą. Pridėjęs į tirpalą amonio chlorido, gavo bespalvį tirplą, taip pat išsiskyrė dujos ir susidarė nedaug nuosėdų. Atsargiai išgarinus nuosėdas vakuume, gauta 293,3 mg kietos kristalinės medžiagos. Jos IR spektre užregistruotos trys absorbcijos juostos*. Junginys buvo patalpintas į stiklinę ir ištirpintas vandenyje. Praskiestos sieros rūgšties tirpalas buvo pilamas tol, kol nustojo skirtis nuosėdos. Pridėjus nedidelį rūgšties perteklių tirpalas buvo paliktas visiškai nusėsti. Priešingai negu buvo tikėtasi, bespalvių kristalinių nuosėdų masė stovint tirpalui pastebimai mažėjo. Tik dėl sutapimo antrasis chemikas taip pat gavo 166,9 mg nuosėdų. Kaitinant nuosėdų masė sumažėjo iki 134,2 mg ir daugiau nebekito.

1) Naudodamiesi rentgeno struktūrinės analizės duomenimis nustatykite, koks tai buvo metalas. Avogadro skaičius yra lygus $N_A = 6.022045 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

2) Ką galite pasakyti apie nagrinėtų junginių struktūrą, remdamiesi jų IR spektrais? Pateikite abiejų medžiagų struktūrines formules, kurios buvo tiriamos IR spektroskopijos metodu. Nurodykite molekulinius svyravimus, atitinkančius stebimas absorbcijos bangas.

3) Parašykite visų reakcijų lygtis.

128(B). Atomas spąstuose. Į kobalto(II) chlorido tirpalą nuosekliai buvo dedama baltos kristalinės medžiagos **A** (18,1% C, 7,52% H ir 53,3% Cl), NaOH ir 30% H_2O_2. Gautas oranžinis junginys **B** (19,8% C, 7,16% H ir 29,3% Cl). Nedidelėmis porcijomis į **B** medžiagos tirpalą (pH 10) buvo dedama koncentruoto amoniako ir formaldehido. Gauta kieta geltonos spalvos medžiaga **C** (31,9% C, 6,65% H ir 23,6% Cl). Medžiagų ^{13}C BMR spektruose buvo po vieną signalą: **A** - ties 43 ppm ir **B** - ties 45 ppm, o **C** atveju buvo du vienodo intensyvumo signalai ties 54 ir 67 ppm. ^{1}H BMR spektruose, užrašytuose D_2O, buvo stebimi singletai: medžiagos **A** (2,65 ppm) ir platus medžiagos **B** (2,85 ppm).

1) Nustatykite junginius **A**, **B** ir **C**.

2) **B** yra ekvimoliinis dviejų enantiomerų **B1** ir **B2** mišinys. Pavaizduokite **B1** ir **B2** struktūrines formules ir pasiūlykite, kaip **B1** ir **B2** galima išskirti.

3) **B** redukuojasi Zn amalgama iki **D**. Priešingai nei junginys **B**, **D** negali būti išskirtas į **D1** ir **D2**. Paaiškinkite, kodėl.

4) Junginys **C** trivialiai pavadintas sepulkrato ("*sepulchrum*" lot. "karstas", "sarkofagas"). Pasiūlykite medžiagos **C** struktūrinę formulę ir pateikite reakcijos **B** → **C** mechanizmą.

---

* IR spektrai gauti žemoje temperatūroje stipriai praskiesdus medžiagas inertinėmis dujomis.

129(T). Vienvalenčių žemės šarminių metalų junginiai. Literatūroje paskelbta keletas straipsnių apie vienvalenčio kalcio junginius. Nors tokių junginių nepavyko gauti, ši problema domina kieto kūno chemikus.

$CaCl_2$ buvo bandoma redukuoti šiomis medžiagomis:

a) kalciu b) vandeniliu c) anglimi

1) Parašykite hipotetinių reakcijų, kurios galėtų vykti redukuojant kiekvieną iš nurodytų medžiagų lygtis, jei vienas produktas būtų CaCl.

Chemikas bandė redukuoti $CaCl_2$ pridėjęs Ca (medžiagos sumaišytos molių santykiu 1:1). Jis gavo nehomogeninę pilką medžiagą. Apžiūrėjęs ją per mikroskopą, pamatė sidabro spalvos metalo daleles ir baltus bespalvius kristalus.

2) Parašykite, kas yra pastebėtosios metalo dalelės ir kas - bespalviai kristalai.

Bandant $CaCl_2$ redukuoti vandeniliu, susidarė baltas produktas. Atlikus elementinę analizę, medžiagoje buvo aptikta 52,36 masės % kalcio bei 46,32 masės % chloro.

3) Nustatykite susidariusio junginio empirinę formulę.

Bandant $CaCl_2$ redukuoti anglimi, susidarė raudona kristalinė medžiaga. Ją ištyrus paaiškėjo, kad Ca ir Cl molių santykis joje yra n(Ca):n(Cl) = 1.5: 1. Hidrolizuojantis šiai raudonai kristalinei medžiagai susidaro tos pačios dujos, kaip ir hidrolizuojantis Mg_2C_3.

4) Parašykite hidrolizės metu susidarančių dujų dviejų neciklinių izomerų struktūrines formules.

5) Parašykite junginio, susidarančio $CaCl_2$ reaguojant su anglimi, empirinę formulę, jei žinoma, kad vienvalenčio kalcio junginių nesusidaro.

Kadangi CaCl nepavyko gauti, buvo atlikti tam tikri teoriniai skaičiavimai. Chemikas padarė prielaidą, kad CaCl turėtų kristalizuotis sudarydamas kurią nors iš paprasčiausių kristalinių gardelių. Kristalinė MX tipo junginių sandara priklauso nuo katijono $r(M^{m+})$ ir anijono $r(X^{x-})$ spindulio santykio. Tai atskleidžia lentelės duomenys:

9 lentelė

M koordinacijos skaičius	X apsuptis	Spindulių santykis r_M/r_X	Struktūros tipas	Apskaičiuota CaCl, $\Delta_L H^0$
3	Trikampė	0,155-0,225	BN	- 663,8 kJ mol^{-1}
4	Tetraedrinė	0,225-0,414	ZnS	- 704,8 kJ mol^{-1}
6	Oktaedrinė	0,414-0,732	NaCl	- 751,9 kJ mol^{-1}
8	Kubinė	0,732-1,000	CsCl	- 758,4 kJ mol^{-1}

6) a) Kokios struktūros turėtų būti CaCl?

[$r(Ca^+) \approx 120$ pm (apskaičiuotas), $r(Cl^-) \approx 167$ pm)]

Svarstant CaCl termodinaminį stabilumą svarbu ne tik gardelės entalpija $\Delta_L H^0$, bet ir CaCl standartinė susidarymo entalpija $\Delta_f H^0$.

b) Sudarykite Borno-Haberio ciklą ir apskaičiuokite CaCl $\Delta_f H^0$ naudodamiesi lentelėje pateiktais duomenimis.

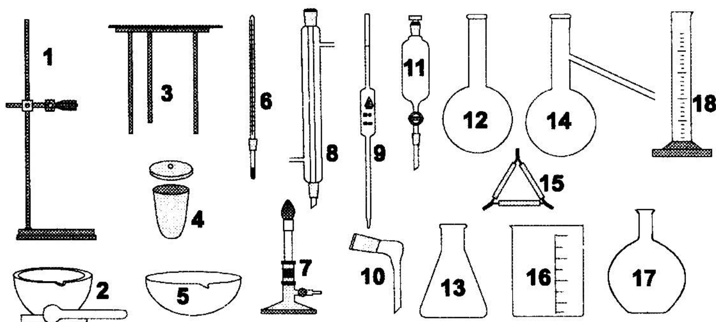
Lydymosi šiluma	$\Delta_{fusion}H^0(Ca)$		9.3 kJ mol^{-1}
Jonizacijos entalpija	$\Delta_{1.\ IE}H(Ca)$	$Ca \longrightarrow Ca^+$	589.7 kJ mol^{-1}
Jonizacijos entalpija	$\Delta_{2.\ IE}\ H(Ca)$	$Ca^+ \longrightarrow Ca^{2+}$	1145.0 kJ mol^{-1}
Garavimo šiluma	$\Delta_{vap}\ H^0(Ca)$		150.0 kJ mol^{-1}
Disociacijos energija	$\Delta_{diss}H(Cl_2)$	$Cl_2 \longrightarrow 2\ Cl$	240.0 kJ mol^{-1}
Susidarymo entalpija	$\Delta_f H^0(CaCl_2)$		-796.0 kJ mol^{-1}
Giminingumas elektronui	$\Delta_{EA}H(Cl)$	$Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$	- 349.0 kJ mol^{-1}

Norėdamas nustatyti, ar CaCl yra linkęs disproporcionuoti į Ca ir $CaCl_2$, chemikas apskaičiavo atitinkamo proceso entalpijos pokytį. (Šiuo atveju entropijos pokytis ΔS yra toks mažas, kad jį galima laikyti nuliu).

7) Atlikite tokį skaičiavimą ir jūs bei nustatykite, ar CaCl yra termodinamiškai patvarus, ar linkęs disproporcionuoti.

130(L). Elementai A ir B sudaro junginius: $A_2B_2O_3$ ir A_2BO_4. Pirmajame junginyje deguonies masės dalis $\omega_1(O) = 25,26$ %, o antrajame - $\omega_2(O) = 36,78$ %. Kokie tai elementai?

131(L). Parašykite paveikslėlyje pavaizduotų cheminių indų ir laboratorinių reikmenų pavadinimus. Išrinkite vandeniui distiliuoti reikalingus indus ir reikmenis. Nupieškite distiliavimo aparatą.



132(L). Kiek gramų bario reikia paimti, kad jam reaguojant su 1 litru vandens, susidarytų 2% bario hidroksido tirpalas?

133(L). Parašykite formules šių medžiagų:
1) valgomoji druska;
2) smalkės;
3) mėlynasis akmenėlis;
4) skruzdžių rūgštis;
5) karčioji druska;
6) gesintos kalkės;
7) potašas;
8) kaustinė soda;
9) Glauberio druska;
10) negesintos kalkės;
11) kristalinė soda;
12) geriamoji soda;
13) magnezija;
14) žaliasis akmenėlis;
15) acto rūgštis;
16) amoniakas.

134(L). Kiek atomų sudaro auksinį kubą, kurio briaunos ilgis 1 cm. Aukso tankis 19,32 g/ml.

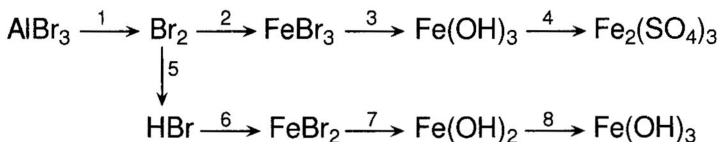
135(L). Iš 5% druskos tirpalo buvo išgarinta 60 g vandens ir gautas 15% tirpalas. Kokia buvo pradinio tirpalo masė?

136(L). Elementai A ir B sudaro junginius: $A_2B_2O_3$ ir A_2BO_4. Pirmajame junginyje deguonies masės dalis $\omega_1(O) = 25{,}26$ %, o antrajame - $\omega_2(O) = 36{,}78$ %. Kokie tai elementai?

137(L). Ištirpinus 14 g nežinomo metalo praskiestos sieros rūgšties pertekliuje išsiskyrė 5,6 l vandenilio (n.s.) ir susidarė tiek $MeSO_4$ druskos, kad iš šio kiekio galima gauti 69,5 g kristalohidračio. Ši druska gali būti naudojama dažų gamyboje ir kaip medienos antiseptikas. Nustatykite šio kristalohidrato formulę.

138(L). Studentas, atlikdamas laboratorinį darbą, pastebėjo, kad vieno butelio, kuriame buvo druskos tirpalas, etiketė yra beveik neįskaitoma. Joje buvo galima įžiūrėti tik „Cl_2". Studentas nesutriko. Jis padalijo tirpalą į dvi dalis. Į vieną tirpalo dalį supylė magnio sulfato tirpalo perteklių ir gavo 6,36 g nuosėdų. Į kitą tirpalo dalį studentas supylė sidabro nitrato tirpalo perteklių ir gavo 7,82 g nuosėdų. Kokio metalo chlorido tirpalas buvo butelyje?

139(L). Parašykite lygtis reakcijų, atitinkančių šiuos kitimus:



Nurodykite reakcijų vyksmo sąlygas.

140(L). Duotos šios dujos: amoniakas, azotas, vandenilio chloridas, vandenilis, azoto(IV) oksidas, chloras, smalkės, vandenilio sulfidas, anglies dioksidas, deguonis. Surūšiuokite medžiagas į šias grupes: 1) vieninės medžiagos; 2) oksidai; 3) spalvotosios; 4) turinčios būdingą kvapą; 5) nuodingosios.

141(L). Į 8% natrio karbonato tirpalą (ρ=1,082 g/ml) įpilta 50 g 15% druskos rūgšties tirpalo. Rūgšties perteklius neutralizuotas kalio hidroksido tirpalu. Tam reikėjo 10 g 5,6% šio tirpalo. Apskaičiuokite natrio karbonato tirpalo tūrį.

142(L). Vandenilio sulfido tirpumas 4,62 ml viename mililitre vandens (n.s.) Apskaičiuokite medžiagos masės dalį susidariusiame tirpale.

143(L). Laboratorijoje buvo su medžiagomis keturi indai be etikečių. Žinoma, kad:

I inde yra arba $BaCl_2$(aq), arba $AgNO_3$(aq);
II inde yra arba HCl(aq), arba NaOH(aq);
III inde yra arba Al(k), arba Ag(k);
IV inde yra arba $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$(aq), arba $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$(aq)

Pasiūlykite būdus, kaip nustatyti, kuriame inde yra kuri medžiaga. Aiškiai parašykite, kokiais požymiais vadovausitės darydami išvadas. Parašykite reakcijų lygtis.

144(L). IA grupės metalų kristalinė sandara yra tokia, kad tik 68% medžiagos tūrio užima metalų atomai. Likusieji 32% - tuštumos. Žinoma, kad natrio atomo spindulys yra $1{,}86\times10^{-10}$ m. Apskaičiuokite natrio tankį. (M(Na) = 22,99 g/mol, $N_A=6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}, $V_{rutulio}=(4/3)\pi r^3$.

145(L). Į tuščią 2,00 l tūrio indą įleistas tam tikras kiekis azoto ir vandenilio, įdėta katalizatoriaus ir pakaitinta. Nusistovėjus pusiausvyrai inde buvo 0,31 mol N_2(d), 0,50 mol H_2(d) ir 0,14 mol NH_3(d). Reakcijos lygtis: $N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$.

a) Apskaičiuokite, kiek molių azoto ir kiek vandenilio buvo įleista į indą.

b) Apskaičiuokite pusiausvyros konstantą.

146(L). Išlyginkite oksidacijos - redukcijos reakcijos lygtį. Nurodykite, kas yra oksidatorius ir kas – reduktorius:



$S_2Cl_2 + NH_3 \rightarrow N_4S_4 + NH_4Cl + S_8$.

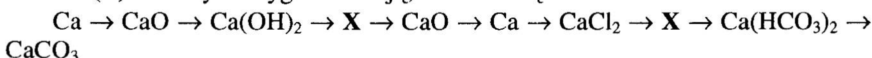
147(L). Moksleivis paruošė keturis vienodos masės cinko, aliuminio ir magnio lydinio mėginius. Pirmąjį sudegino deguonies atmosferoje, o antrąjį - chloro atmosferoje ir nustatė, kad degimo chlore produktų masė yra du kartus didesnė už degimo deguonyje produktų masę. Trečią mėginį moksleivis įmetė į kalio hidroksido tirpalo perteklių, išsiskyrė 26,88 l dujų (n.s.). Ketvirtą mėginį įmetė į druskos rūgšties perteklių, išsiskyrė 31,36 l dujų.

1) Apskaičiuokite vieno lydinio mėginio masę.
2) Apskaičiuokite lydinio sudėtį masės procentais.
3) Parašykite visų vykusių reakcijų lygtis.

148(L). Dviejų metalų, kurių oksidacijos laipsniai junginiuose yra +2, atominių masių santykis yra 1: 1,396. Chloro masės dalis pirmojo metalo chloride yra 1,144 karto didesnė negu antrojo metalo chloride. Kokie tai metalai?

149(L). Geležies(III) nitrato tirpumas 20°C temperatūroje yra 82,5 g. Į prisotintą tirpalą, kurio masė 100 g, buvo įdėta 5 g bevandenės druskos ir pašildyta kol ši druska visiškai ištirpo, o gautas tirpalas atšaldytas iki 20°C. Apskaičiuokite susikristalizavusio $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ masę ir $Fe(NO_3)_3$ masės dalį (%) likusiame tirpale.

150(L). Parašykite lygtis reakcijų, atitinkančių šiuos virsmus:



$Ca \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow$ **X** $\rightarrow CaO \rightarrow Ca \rightarrow CaCl_2 \rightarrow$ **X** $\rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3$

Jeigu kuris nors virsmas gali vykti daugiau negu vienu būdu, parašykite visų galimų procesų (iš esmės besiskiriančių tarpusavyje) reakcijų lygtis. Kokia medžiaga pažymėta X?

151(L). Reikia paruošti 1 litrą tirpalo, kuriame būtų 0,05 mol natrio sulfato, 0,1 mol kalio chlorido ir 0,05 mol natrio chlorido. Ar galima paruošti šį tirpalą iš kalio sulfato ir natrio chlorido? Jeigu galima, kiek gramų kalio sulfato ir natrio chlorido reikės 200 mililitrų šio tirpalo paruošti.

152(L). Geležies kiekis rūdose gali būti labai įvairus ir priklauso nuo radimvietės. Mokiniai susidomėjo, kiek geležies yra rūdoje (pagrindinė jos dalis Fe_2O_3), esančioje chemijos kabineto mineralų ir rūdų kolekcijoje. Padedami mokytojo jie atliko šios geležies rūdos cheminę analizę. Pirmiausiai jie pasvėrė 7,5g rūdos, ją įdėjo į cheminę stiklinę ir paveikė koncentruota azoto rūgštimi. Į gautą tirpalą mokiniai įpylė pakankamą kiekį natrio hidroksido tirpalo.

Susidariusias nuosėdas nufiltravo, kaitino 900°C temperatūroje iki medžiagos masė nebekito. Gautos medžiagos masė buvo 3,19 g.

Remdamiesi analizės duomenimis moksleiviai apskaičiavo geležies masės dalį rūdoje. Kokį rezultatą jie gavo? Parašykite reakcijų lygtis.

153(L). Uždaras indas, kurio tūris 1 dm^3, pagamintas iš aliuminio ($\rho(Al)=2700 kg/m^3$). Šis indas pripildytas deguonies ($\rho(O_2) = 1,43$ kg/m^3). Indo sienelėse yra 10 kartų daugiau atomų negu deguonies atomų inde. Apskaičiuokite indo su deguonimi (n.s.) masę.

154(L). Atliekant kiekybinę analizę rentgeno spindulių fluorescencinės spektrometrijos metodu naudojami etalonai, kurių sudėtis yra žinoma. Šiems etalonams paruošti reikia stabilių pastovios sudėties junginių. Chemikui reikia paruošti etaloną, kuriame vario masės dalis būtų 52%. Kokiu santykiu jis turi sumaišyti CuO ir Al_2O_3, kad gautų tokios sudėties mišinį?

155(L). Kai du cheminiai elementai gali tarpusavyje reaguoti keliais skirtingais masių santykiais, jie sudaro kelis junginius su skirtingomis savybėmis. Du elementai X ir Y jungdamiesi sudaro kelis junginius. Pirmame junginyje jų masių santykis m_x: m_y = 7: 8, o junginio molinė masė M = 60 g/mol. Antrame junginyje elemento Y kiekis yra 2 kartus didesnis. Kokie elementai yra X ir Y? Kokios tų junginių cheminės formulės?

156(L). Uždarame inde yra vandenilio, deguonies ir chloro mišinys. Šio dujų mišinio santykinis tankis pagal azotą - 0,4625. Žinoma, kad mišinyje vandenilio yra 14 kartų daugiau negu chloro (pagal tūrį). Apskaičiuokite rūgšties masės dalį tirpale, kuris gaunamas mišinį susprogdinus ir atšaldžius.

157(L). Į dvivalenčio metalo chlorido tirpalą, kurio tūris 10 ml, buvo įmerkta geležinė plokštelė, kurios masė 10 g. Metalui iš tirpalo visiškai nusėdus ant plokštelės jos masė padidėjo iki 10,1 g. Į tokį patį tūrį metalo chlorido tirpalo įmerkus 10 g kadmio plokštelę, pasibaigus reakcijai jos masė sumažėtų iki 9,4 g. Kokio metalo chloridas yra tirpale? Paaiškinkite vykstančius procesus, parašykite atitinkamų reakcijų lygtis.

158(L). Reikia paruošti 1 litrą tirpalo, kuriame būtų 0,05 mol natrio sulfato, 0,1 mol kalio chlorido ir 0,05 mol natrio chlorido. Ar galima paruošti šį tirpalą iš kalio sulfato ir natrio chlorido? Jeigu galima, tai kiek gramų kalio sulfato ir natrio chlorido reikės 200 mililitrų šio tirpalo paruošti.

159(L). Studentas, tyrinėdamas bespalvį, skaidrų tirpalą, kurio pH<7, nustatė, kad šiame tirpale yra šie jonai: K^+, Ba^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, NH_4^+, S^{2-},

MnO_4^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}. Ar gali būti tokie analizės rezultatai? Atsakymą pagrįskite ir paaiškinkite.

160(L). Mokinys paruošė du tirpalus. Pirmojo tirpalo viename kilograme yra vienas molis natrio karbonato. Antrojo tirpalo 1 kilograme yra 1 molis vandenilio chlorido. Į dvi vienodos masės stiklinaites jis įpylė po 100 g pirmojo tirpalo, į dvi kitas tokios pat masės stiklinaites – po 100 g antrojo tirpalo. Ant kiekvienos svarstyklių lėkštelės jis padėjo po 1 stiklinaitę kiekvieno tirpalo. Į ant kairiosios lėkštelės esančią stiklinaitę su natrio karbonato tirpalu mokinys maišydamas iš lėto supylė vandenilio chlorido tirpalą. Po to į ant dešiniosios lėkštelės esančią stiklinaitę su vandenilio chlorido tirpalu – iš lėto supylė natrio karbonato tirpalą.

1) Ar sutriko svarstyklių pusiausvyra?

2) Jeigu sutriko, apskaičiuokite tirpalų masių skirtumą.

161(L). Ličio aliuminio hidridas yra stiprus redukcijos reagentas, todėl plačiai naudojamas organinėje chemijoje. Ličio aliuminio hidrido pavadinimas, pagal IUPAC, yra ličio tetrahidroaliuminatas.

1) Parašykite ličio aliuminio hidrido empirinę formulę ir apskaičiuokite, kiek procentų šio junginio masės sudaro vandenilis.

2) Ličio aliuminio hidridas – kompleksinis junginys. Nurodykite kompleksadarį ir ligandus, koordinacijos skaičių ir erdvinę kompleksinio anijono struktūrą.

3) Parašykite dvi reakcijos lygtis, kuriose kaip reagentas būtų naudojamas ličio aliuminio hidridas. Nurodykite pradinį ir galutinį produktą bei naudojamą tirpiklį. Kokie tirpikliai šiose reakcijose netinka?

4) Ličio aliuminio hidridas po reakcijos suskaidomas taip: į mišinį, kuriame buvo pridėta ličio aliuminio hidrido, pilama vandens ir 15% natrio hidroksido tirpalo. Iš pradžių susidaro nuosėdos, kurios toliau pilant hidroksido tirpalo išnyksta. Parašykite visų vykusių reakcijų lygtis. Jeigu susidaro kompleksiniai junginiai, nurodykite kompleksadarį ir ligandus, koordinacijos skaičių, erdvinę kompleksinio jono struktūrą.

162(L). Tirpalai, kurių pH nekinta, arba kinta neženkliai, juos skiedžiant arba įdedant nedaug kiekį stipriosios rūgšties ar stipriosios bazės, vadinami buferiniais tirpalais.

1) Kiek mililitrų grynos acto rūgšties (ρ = 1,05 g/ml), kiek gramų kalio divandenilio fosfato ir kiek Tris bazės (tris(hidroksimetil)aminmetano, Mr = 121) reikia norint paruošti po 500 ml tirpalų, kurių koncentracija atitinkamai lygi 3,0mol/l, 0,10 mol/l ir 33 mmol/l.

2) Koks bus kiekvieno gauto tirpalo pH, jeigu:

$K_a(CH_3COOH) = 1{,}8\cdot10^{-5}$;

$K_{a1}(H_3PO_4) = 7{,}2\cdot10^{-3}$; $K_{a2}(H_3PO_4) = 6{,}3\cdot10^{-8}$; $K_{a3}(H_3PO_4) = 4{,}2\cdot10^{-13}$;

K_b(tris(hidroksimetil)aminometano) = $2{,}0\cdot10^{-6}$.

(rūgščių jonizacijos konstanta žymima dvejopai – K_a arba K_r).

3) Buferiniai tirpalai gaminami iš šių tirpalų:

natrio acetatinis, pH = 5,0.

kalio fosfatinis, pH = 7,5,

tris·Cl, pH = 8,3.

Kokių medžiagų reikia įdėti į pradinius tirpalus norint gauti reikiamą pH? Laikykite, kad pridėjus šių medžiagų tirpalo tūris nekinta.

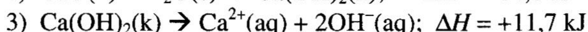
4) Kodėl, skiedžiant gautus tirpalus, pH nesikeis arba kis nežymiai?

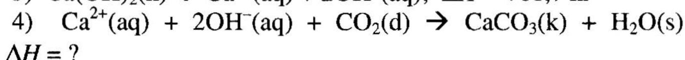
5) Svarbus buferinių tirpalų apibūdinimas yra buferinė talpa – stipriosios rūgšties ar bazės kiekis reikalingas, kad pH pakistų vienetu. Kurio iš duotųjų tirpalų buferinė talpa bus pati didžiausia ir kodėl?

163(L). Laboratorijoje buvo tiriami keturi kitimai:


1) $CaCO_3(k) \rightarrow CaO(k) + CO_2(d)$; $\Delta H = +178,1$ kJ


2) $CaO(k) + H_2O(s) \rightarrow Ca(OH)_2(k)$; $\Delta H = -64,8$ kJ


3) $Ca(OH)_2(k) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$; $\Delta H = +11,7$ kJ


4) $Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + CO_2(d) \rightarrow CaCO_3(k) + H_2O(s)$ $\Delta H = ?$

1) Vykstant 1) reakcijai šiluma išskiriama ar sunaudojama?

2) Kiek šilumos išsiskirs, arba bus sunaudota, suskaidžius 15 g kalcio karbonato $CaCO_3$?

3) Apskaičiuokite (4) reakcijos ΔH.

164(L). Kalio cianido KCN tirpalui reaguojant su dvivalenčio vario druskos tirpalo pertekliumi skyrėsi dujos. Leidžiant šias dujas į kalio hidroksido tirpalą susidarė druskų mišinys. Kaitinant susidariusias druskas skyrėsi vandenyje netirpių dujų mišinys. Gautoms dujoms sudeginti reikalingo deguonies masė sudaro 28,6% dujų mišinio masės. Po druskų kaitinimo gautas kietas likutis ištirpintas kalcio chlorido tirpale, o susidariusias baltas nuosėdas nufiltravus, gautas tirpalas, kuriame kalio cianido koncentracija keturis kartus mažesnė nei tokio paties tūrio pradiniame tirpale.

1) Parašykite vykusių reakcijų lygtis. Atminkite, jog cianido jonas kai kuriose reakcijose reaguoja panašiai kaip halogenų anijonai.

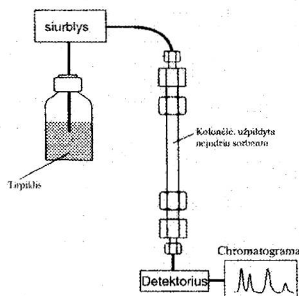
2) Visų reakcijų vienoda išeiga, apskaičiuokite ją.

3) Nubraižykite pirmosios reakcijos metu išsiskyrusių dujų Luiso (Lewis) formulę, parašykite, kokio dydžio kampai yra tarp atomų.

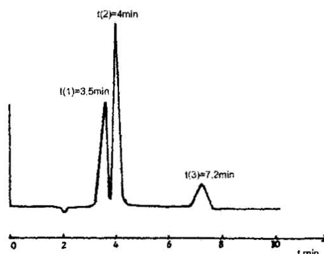
4) Kiek apytiksliai skiriasi pradinio ir galutinio KCN tirpalų pH? Atsakymą pagrįskite skaičiavimais.

5) Cianido tirpalus galima nukenksminti veikiant juos hipochlorito pertekliumi šarminėje terpėje. Parašykite reakcijos lygtį ir išlyginkite ją elektroniniu–joniniu metodu, žinodami, jog visus reakcijoje susidariusius anijonus gali nusodinti sidabro nitrato tirpalas.

165(L). Chromatografiniuose analizės metoduose medžiagos atskiriamos viena nuo kitos ištirpinus jas tam tikrame tirpiklyje ir leidžiant gautą tirpalą per chromatografinę kolonėlę, kuri pripildyta susmulkinto nejudančio sorbento (9 pav.). Viename iš chromatografijos variantų naudojami poliniai tirpikliai ir nepoliniai sorbentai. Šiuo metodu gauta trijų medžiagų: 2- pentanolio, 2-chlorpentano ir metiletilketono (2-butanonas) tirpalo chromatograma pateikta 10 pav.



9 pav. Chromatografo schema



10 pav. Trijų junginių chromatograma

1) Kokia tvarka iš kolonėlės išeina junginiai, t.y. nurodykite kiekvieną junginį atitinkantį signalą, jei ryšio C-O dipolio momentas μ=1,2 D, ryšio C=O μ=2,7 D ir ryšio C-Cl μ=1,9 D?

2) Ar visiškai atskiriami pirmieji du junginiai, jei jų signalų pagrindų pločiai yra atitinkamai, 0,5 min. ir 0,4 min.? Laikoma, kad junginiai visiškai atskiriami, jei chromatografinės sistemos skiriamoji geba R > 1,5. R apskaičiuojama pagal lygtį:

$$R = \frac{2(t(2) - t(1))}{b(1) + b(2)},$$

čia: t- junginių sulaikymo laikas; b- signalo pagrindo plotis.

166(B). Diazoto trioksidas N_2O_3 yra nepatvarus junginys, kuris gali būti ir molekulinės, ir joninės formos. Šildomas jis skyla į patvaresnes medžiagas.

a) Parašykite jonų, kurių gali būti kietame N_2O_3, empirines formules.

b) Parašykite N_2O_3 skilimo cheminę lygtį.

Tirpinamas vandenyje diazoto trioksidas sudaro rūgštinį tirpalą. Kruopščiai ištyrus paaiškėjo, kad tirpale susidaro dvi izomerinės medžiagos.

c) Sudarykite dviejų produktų, kurie gali susidaryti N_2O_3 reaguojant su vandeniu, Lewis formules. Aiškiai pateikite visų valentinių elektronų pasiskirstymą. Jeigu kurio nors atomo formalusis krūvis nėra lygus nuliui, parašykite to atomo formalųjį krūvį. Apytiksliai įvertinkite kampus tarp ryšių ir pažymėkite juos Lewis formulėse.

Tirpinant nežinomą kiekį N_2O_3 vandenyje gautas medžiagos **A** tirpalas. Medžiagos **A** tirpalą paveikus tokiu pačiu tūriu sieros rūgšties parūgštinto $FeSO_4$ tirpalo, susidarė n_1 mol dujų **B**. Po to į tą patį tirpalą buvo supiltas perteklius parūgštinto KI tirpalo. Šiuo atveju susidarė n_2 mol dujų **B** ir tam tikras kiekis tamsios spalvos medžiagos **C** (tarkime, kad medžiaga **C** yra visiškai netirpi).

d) Parašykite chemines lygtis, kas vyksta reaguojant N_2O_3 su vandeniu, ir visas lygtis, kas vyksta, kai **A** reaguoja su $FeSO_4$ ir su pertekliumi parūgštinto KI.

e) Kambario temperatūroje **B** dujos yra paramagnetikas. Labai žemoje temperatūroje ši medžiaga tampa diamagnetiku. Schemiškai parodykite, kas su **B** medžiaga nutinka žemoje temperatūroje.

f) Kai n_2 mol **B** medžiagos reaguoja su karštu grafitu, susidaro nedegių dujų mišinys. Šiam mišiniui reaguojant su sočiuoju $Ca(OH)_2$ tirpalu susidaro netirpus **D** junginys. **D** junginio masė buvo 3,00 kartus mažesnė už **C** medžiagos masę. Apskaičiuokite $FeSO_4$ ir **A** medžiagos molinių koncentracijų santykį pradiniuose tirpaluose.

g) 0,10 l **B** dujų (100,0 °C, 1,00 atm) reagavo su chloru Cl_2. Ištirpinus reakcijos produktą vandenyje gauta 1,00 l tirpalo. Apskaičiuokite gautame tirpale esančios deguoninės rūgšties (K_a=7,1×10^{-4}) jonizacijos laipsnį.

167(B). Pastaruoju metu labai susidomėta koordinaciniu **X** junginiu, nes jam būdingos neįprastos fizikinės savybės. Tokios savybės paprastai būdingos tik organiniams junginiams. Su tokiomis savybėmis organinių junginių pramonėje kasmet pagaminama už kelis milijardu dolerių. **X** junginys dažniausiai gaunamas iš kito koordinacinio **Y** junginio ligandų pakeitimo reakcijos būdu. **Y** junginys yra sintetinamas tiesiog **Z** metalui reaguojant su ligandais. **Y** junginyje metalo yra 36,34% masės.

1) Nustatykite **Z** metalą.

2) Nustatykite **Y** junginį. Nubraižykite jo sandaros schemą ir nurodykite metalo hibridizaciją.

Norint, kad vyktų ligandų pakeitimo reakciją, **Y** junginys buvo paveiktas heksano rūgštimi. Vykstant reakcijai išsiskyrė dujos ir susidarė junginys **X** kuris turi 29,41% (masės) **Z** metalo. Ištirpinus 2,00 g **X** junginio 100 g benzeno, gautas tirpalas, kurio stingimo temperatūra 0,157 °C mažesnė už benzeno stingimo temperatūrą. Benzeno krioskopinė konstanta 5,12 K·kg·mol^{-1}. **X** junginys yra diamagnetikas ir neturi geometrinių izomerų. **X** junginio sintezei panaudojus 2-deuteroheksano rūgšties racematą gaunamos keturios medžiagos, iš kurių dviem būdinga enantiomerija.

3) Parašykite **X** junginio molekulinę formulę.

4) Tai, kad **X** junginys yra diamagnetikas parodo, kad (nurodykite teisingo atsakymo (5-8) skaičių):

5) **X** junginyje yra lyginis elektronų skaičius.

6) Ligandai priverčia suskilti metalo d orbitalių energijos lygmenis; susidaro žemo sukinio kompleksas.

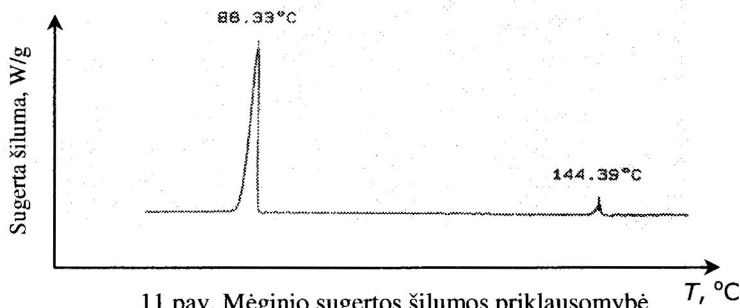
7) Tarp metalo atomų susidaro kovalentinis ryšys.

8) **X** junginys yra nepatvarus, nes tarp metalo nerišančiųjų d elektronų porų pasireiškia abipusė stūma.

9) Remdamiesi pateikta informacija pasiūlykite, kokia galėtų būti **X** junginio struktūra ir kokia galėtų būti jo analogų, gaunamų panaudojus deuteruotą heksano rūgštį, sandara. Parodykite, kuriam ryšiui sudaryti kokios orbitalės dalyvauja.

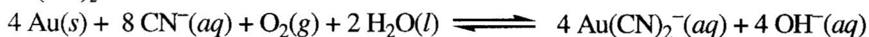
Neįprastos **X** junginio savybės nustatomos dėl jo molekulių sąveikos susidariusioje struktūroje, panašios į kopėčias. Pats aiškiausias įrodymas, kad junginiui būdinga neįprasta savybė, gautas diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSC) būdu. 11 pav. pateiktos tokio eksperimento grafikas. Šiuo grafiku parodoma mėginio sugertos šilumos priklausomybė nuo temperatūros.

10) Nurodykite, dėl kokių procesų DSC grafike susidaro maksimumai (smailės). Kaip vadinamos medžiagos, kurios turi šią neįprastą fizikinę savybę?



11 pav. Mėginio sugertos šilumos priklausomybė nuo temperatūros

168(T). Chiufenas - senas kalnakasybos centras Taivanio šiaurės vakaruose. Čia yra vienas didžiausių aukso telkinių Azijoje. Todėl Chiufenas vadinamas Azijos aukso sostine. Auksui iš rūdos išgauti tradiciškai naudojamas KCN. Auksas reaguoja su CN^- jonais ir oro deguonimi, sudarydamas tirpaluose patvarų joną $Au(CN)_2^-$:



$$4\,Au(s) + 8\,CN^-(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 4\,Au(CN)_2^-(aq) + 4\,OH^-(aq)$$

1) Sudarykite $Au(CN)_2^-$ struktūrinę formulę, nurodydami ne tik atomų jungimosi tvarka, bet ir erdvinį išsidėstymą.

2) Kiek gramų KCN reikia norint iš rūdos išgauti 20 g aukso? Parašykite sprendimą.

Karališkasis vanduo, arba *Aqua regia* - tai koncentruotų druskos ir azoto rūgščių mišinys, gaunamas sumaišius jas tūrių santykiu, atitinkamai, 3:1. Alchemikai šį mišinį naudojo auksui „ištirpinti". Iš tikrųjų tai ne „tirpinimas", o oksidacijos - redukcijos reakcija, kurią schemiškai galima parašyti taip:

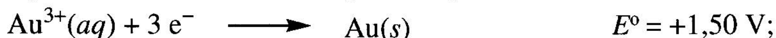


$$Au(s) + NO_3^-(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AuCl_4^-(aq) + NO_2(g).$$

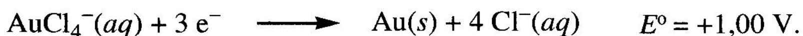
3) Sudarykite dalines elektronines - jonines lygtis ir parodykite, kaip jas sudedant gaunama galutinė išlyginta oksidacijos - redukcijos lygtis.

4) Parašykite, kas šioje oksidacijos - redukcijos reakcijoje (3 užduotis) yra oksidatorius ir kas – reduktorius.

Auksas yra taurusis metalas ir nereaguoja su azoto rūgštimi, tačiau reaguoja su karališkuoju vandeniu, nes susidaro kompleksiniai jonai $AuCl_4^-$. Žinoma, kad:



$$Au^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E^o = +1{,}50\ V;$$



$$AuCl_4^-(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) + 4\,Cl^-(aq) \qquad E^o = +1{,}00\ V.$$

Ši redokso pora tinka galvaniniam elementui sudaryti.

5) Apskaičiuokite $AuCl_4^-$ susidarymo konstantą 25°C temperatūroje:

$$K = [AuCl_4^-] / [Au^{3+}]\,[Cl]^4.$$

6) HCl yra Cl^- jonų šaltinis. Kam reikalingi Cl^- jonai (pasirinkite atsakymą iš šių variantų):

a) Cl^- yra oksidatorius;
b) Cl^- yra reduktorius;
c) Cl^- reikalingas kompleksui sudaryti;
d) Cl^- yra katalizatorius.

Pastaruoju metu intensyviai tyrinėjamos aukso nanodalelės, kurias žymėsime AuNP (Au Nano Particles). Sukurtas Brust-Schiffrino būdas tinka sintetinti AuNP, kurios yra atsparios orui ir kaitinimui. Šiuo būdu gaunama apytiksliai vienodo norimo dydžio dalelės. Jų skersmuo būna tarp 1,5 ir 5,2 nm. Gaminimo procedūra yra tokia. Vandeninis $HAuCl_4$ tirpalas sumaišomas su tetra-n-oktilamonio bromidu, ištirpintu toluene. Gautas mišinys sumaišomas su dodekantioliu ir veikiamas $NaBH_4$ pertekliumi. Pradėjus formuotis AuNP, tolueno sluoksnyje matyti susidaranti tamsi medžiaga. Maždaug po 24 h toluenas distiliuojamas rotaciniu garintuvu. Gauta kieta medžiaga plaunama ant stiklo filtro. Plaunama etanoliu ir heksanu. Taip pašalinamas tiolio perteklius. Susidariusios AuNP, nesulipdamos ir nesuskildamos, lengvai ištirpsta įprastiniuose organiniuose tirpikliuose. Jas galima daug kartų išskirti iš tirpalo ir vėl ištirpinti.

7) Nanodaleles galima sudaryti smulkinimo ir stambinimo būdu. Kuris būdas aprašytas aukso nanodalelėms sudaryti? Pasirinkite iš šių variantų:

a) smulkinimas - didesni struktūriniai vienetai susmulkinami iki nanodydžio objektų

b) stambinimas - nanodalelės sudaromos iš atskirų atomų, molekulių, jonų

8) Reagentams perkelti iš vienos fazės į kitą galį būti naudojamas trimetil-n-oktilamonio bromidas. Jis perkelia $AuCl_4^-$ iš vandeninės fazės į organinę fazę. Kokia trimetil-n-oktilamonio bromido savybė yra svarbi, norint, kad jis perkeltų reagentus iš vienos fazės į kitą? Pasirinkite iš šių variantų:

a) vienas molekulės šonas yra elektroteigiamas, kitas – elektroneigiamas;
b) vienas molekulės šonas yra hidrofilinis, kitas – hidrofobinis;
c) vienas molekulės šonas yra rūgštinis, kitas – bazinis.

9) Kokį vaidmenį aprašytame Au nanodalelių gamybos procese atlieka $NaBH_4$. Pasirinkite iš šių variantų:

a) reduktorius,
b) oksidatorius,
c) neutralizuoja,
d) sudaro kompleksą.

10) Aukso nanodalelės skersmuo 3 nm. Iš kelių aukso atomų apytiksliai sudaryta tokia nanodalelė? Aukso atomo spindulys 0,144 nm. Pasirinkite atsakymą iš pateiktųjų variantų ir parašykite sprendimą.

a) 10^2,
b) 10^3,
c) 10^4,
d) 10^5.

11) Aukso nanodalelės skersmuo 3 nm. Kiek procentų visų Au atomų yra šios dalelės paviršiuje? Pasirinkite atsakymą iš pateiktųjų variantų ir parašykite sprendimą.

a) 20-30%;
b) 40-50%;
c) 60-70%;
d) 80-90%.

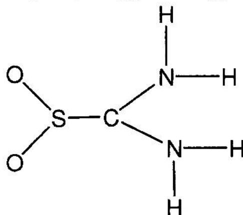
169(T).

1) Kiekvienai šių molekulių parašykite po vieną Lewis formulę.

a) N_2;
b) NH_3;
c) O_3;
d) SO_3.

2) Sudarykite anglies monoksido Lewis formulę. Nurodykite kiekvieno atomo formalųjį krūvį ir oksidacijos laipsnį.

Tiokarbamido-S,S-dioksido $O_2SC(NH_2)_2$ atomų jungimosi tvarka yra tokia:



3) Sudarykite tokią tiokarbamido-S,S-dioksido Lewis formulę, kad kiekvieno atomo formalusis krūvis būtų lygus nuliui.

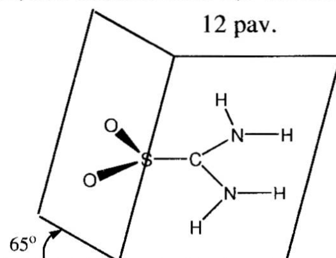
4) Pagal valentinių elektronų porų stūmos teoriją (VSEPR) nustatykite, kokia yra atomų išsidėstymo aplink sierą, anglį ir azotą geometrinė forma. Remkitės formule, kurią sudarėte spręsdami 3 užduotį.

a) Atomų išsidėstymo aplink sieros atomą geometrinė forma:
1) trikampė piramidė;
2) trikampė plokščia;
3) T-formos.

b) Atomų išsidėstymo aplink C atomą geometrinė forma:
1) trikampė piramidė;
2) trikampė plokščia;
3) T-formos.

c) Atomų išsidėstymo aplink N atomą geometrinė forma:
1) trikampė piramidė;
2) trikampė plokščia;
3) T-formos.

Molekulių sandara kietosiose medžiagose nustatoma Rentgeno spindulių difrakcijos būdu. Nustatyta, kad tiokarbamido-S,S-dioksido sandara yra tokia:



12 pav.

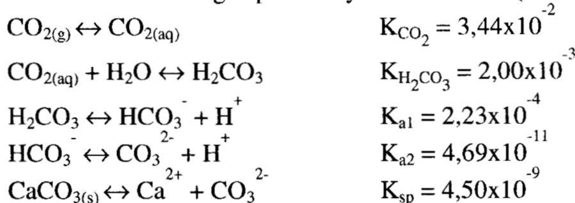
Visi N, H, S ir C atomai yra vienoje plokštumoje. Dvisienis kampas tarp $SC(NH_2)_2$ plokštumos ir OSO plokštumos yra 65°.

5) Sudarykite Lewis rezonansines formules, kurios derintųsi su eksperimentiškai nustatyta šios medžiagos molekulės sandara.

170(T). Vandeninio tirpalo šarmingumu vadinamas dydis, apibūdinantis tirpalo galimybę būti H^+ jonų akceptoriumi. Ši savybė svarbi kai kuriuose biologiniuose ir technologiniuose procesuose. Vandens šarmingumą dažniausiai lemia šie bazinių savybių jonai: HCO_3^-, CO_3^{2-}, ir OH^-. Jeigu vandens šarmingumą lemia tik HCO_3^-, CO_3^{2-}, ir OH^- jonai, tai jis apibrėžiamas taip:

$$\text{šarmingumas} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+].$$

Kiekvieno iš šių jonų indėlis į šarmingumą priklauso nuo pH. Su šia sistema susijusios skaičiavimams reikalingos pusiausvyros konstantos (298 K):



$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)}$ $\quad K_{CO_2} = 3{,}44 \times 10^{-2}$

$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$ $\quad K_{H_2CO_3} = 2{,}00 \times 10^{-3}$

$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$ $\quad K_{a1} = 2{,}23 \times 10^{-4}$

$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$ $\quad K_{a2} = 4{,}69 \times 10^{-11}$

$CaCO_{3(s)} \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ $\quad K_{sp} = 4{,}50 \times 10^{-9}$



$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ $\qquad K_w = 1{,}00 \times 10^{-14}$

1) Upių ir ežerų vandenyje yra ištirpusio CO_2. Nustatykite, koks yra koncentracijų santykis $[H_2CO_3]$: $[HCO_3^-]$: $[CO_3^{2-}]$, jeigu vandenyje $[H^+] = 1{,}00 \times 10^{-7}$ M.

2) Dujinis oro CO_2 turi įtakos vandens šarmingumui. Apskaičiuokite ištirpusio $CO_{2\,(aq)}$ koncentraciją (mol/l) gryname vandenyje, esančiame pusiausvyroje su grynu oru, kurio slėgis 1,01 x 10^5 Pa, temperatūra 298 K. CO_2 ore yra 0,0360% (moliniais procentais). (Standartinis slėgis = 1,01 x 105 Pa)

Jeigu nepasiseks išspręsti šio uždavinio 2 dalies, tolesniuose skaičiavimuose laikykite, kad ištirpusio $CO_{2\,(aq)}$ koncentracija $1{,}11 \times 10^{-5}$ M.

CO_2 tirpumas (S) vandenyje apibrėžiamas taip:

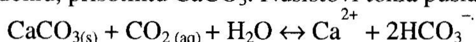
$S = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$.

Atmosferos CO_2 tirpumas vandenyje priklauso nuo vandens šarmingumo. Oro slėgis 1,01 x 10^5 Pa, vandens temperatūra 298 K. Tarp oro ir vandens nusistovėjusi pusiausvyra.

3) Apskaičiuokite atmosferos CO_2 tirpumą gryname vandenyje (mol/l). Vandens disociacijos nepaisykite.

4) Apskaičiuokite atmosferos CO_2 tirpumą (mol/l) vandenyje, kuriame ištirpo $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol/l NaOH.

298 K temperatūroje 1,01 x 10^5 Pa slėgyje oras yra pusiausvyroje su gamtiniu vandeniu, prisotintu $CaCO_3$. Nusistovi tokia pusiausvyra:



$CaCO_{3(s)} + CO_{2\,(aq)} + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$

5) Apskaičiuokite šios reakcijos pusiausvyros konstantą.

Jeigu kartais nepavyktų išspręsti 5 užduoties, tolesniuose skaičiavimuose laikykite, kad pusiausvyros konstanta $K_{eq} = 5{,}00 \times 10^{-5}$.

6) Apskaičiuokite Ca^{2+} koncentraciją, išreikšdami ją mg/l, gamtiniame vandenyje, kuris yra prisotintas $CaCO_3$ ir yra nusistovėjusi pusiausvyra su oro CO_2.

Jeigu kartais nepasisektų išspręsti 6 užduoties, tolesniuose skaičiavimuose laikykite, kad $Ca^{2+}_{(aq)}$ koncentracija yra 40,1 mg/l.

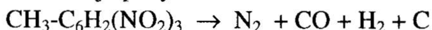
7) Apskaičiuokite šarmingumą (mol/l) tirpale, aprašytame 6 užduotyje.

8) Požeminio ežero vanduo prisotintas $CaCO_3$. Oras virš požeminio ežero yra kitoks, negu atmosferos oras. Ca^{2+} jonų koncentracija šio ežero vandenyje yra 100 mg/l. Apskaičiuokite, koks yra CO_2 dalinis slėgis (Pa) ore virš požeminio ežero.

171(L). Plieninis 1 l talpos indas išlaiko iki 200 atm slėgį. Apskaičiuokite, kokį didžiausią kiekį

2,4,6-trinitrotolueno (TNT) galima susprogdinti šiame inde, kad indas nesuirtų, jei temperatūra

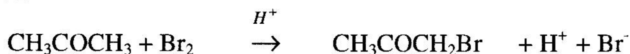
indo viduje pakyla iki 2000 ^{0}C ir TNT skilimas vyksta pagal šią lygtį:



$CH_3\text{-}C_6H_2(NO_2)_3 \rightarrow N_2 + CO + H_2 + C$

Parašykite pilną TNT struktūrinę formulę ir išlyginkite reakcijos lygtį.

172(L). Katalizuojant rūgštims ketonai dalyvauja reakcijoje su bromu pagal šią lygtį:



$$CH_3COCH_3 + Br_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2Br + H^+ + Br^-$$

Tiriant šios reakcijos kinetiką nustatyti pradinio reakcijos greičio duomenys pateikti 10 lentelėje.

10 lentelė. Ketonų brominimo reakcijos kinetiniai duomenys

Eil Nr.	$[CH_3COCH_3]_o$mol/l	$[Br_2]_o$ mol/l	$[H^+]_o$ mol/l	v_{prad} mol/l s
1	0,30	0,050	0,050	$5,7\ 10^{-5}$
2	0,30	0,10	0,050	$5,7\ 10^{-5}$
3	0,40	0,050	0,20	$3,1\ 10^{-4}$
4	0,40	0,050	0,050	$7,6\ 10^{-5}$

1) Parašykite šios reakcijos kinetinę lygtį, nurodydami laipsnio rodiklius, kuriais reikia pakelti reagentų koncentracijas. Koks bendras reakcijos laipsnis?

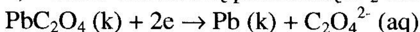
2) Apskaičiuokite šios reakcijos greičio konstantą.

173(L). Elektrochemiškai oksiduojant aliuminį sieros rūgšties tirpale jo paviršiuje suformuojama poringa Al_2O_3 plėvelė. Šios plėvelės struktūra – šešiakampės celės, kurių centre yra taisyklingos tuščiavidurės cilindro formos poros, vadinamosios „akutės“, kurių skersmui visame tūryje vienodas. Tokios poringos Al_2O_3 plėvelės elektrochemiškai dažomos įvairiomis spalvomis, nusodinant į akutes iš metalo druskų tirpalų metalų ar jų oksijunginių daleles.

Buvo suformuota poringa 10 μm storio Al_2O_3 plėvelė, kurios poringumas - 12% tūrio, o akučių skaičius 1 cm^2 – $6{\cdot}10^{10}$. Ši plėvelė elektrochemiškai dažyta $CuSO_4$ tirpale. Yra žinoma, kad visos akutės buvo tolygiai pripildytos Cu ir CuO mišinio, kurio procentinė sudėtis: Cu – 12% ir CuO - 88% (masės procentais). Nudažyta plėvelė, kurios plotas 1 cm^2, buvo ištirpinta azoto rūgšties tirpale. Gautas tirpalas praskiestas iki 100 ml ir jame nustatyta Cu^{2+} jonų koncentracija - 18,9μmol/l. Apskaičiuokite akutės skersmenį ir akutės pripildymo Cu ir CuO mišinio laipsnį procentais. Žinoma, kad d_{Cu} – 8,96 g/ml, d_{CuO} – 6,45 g/ml.

174(B). PbC_2O_4 tirpumo sandaugos reikšmė (K_{tirp}) 25 °C temperatūroje yra $8{,}50{\cdot}10^{-10}$, o reakcijos standartinis potencialas porai Pb^{2+}/Pb yra E^o_1 = -0,126 V.

1) Raskite standartinį potencialą E^o_2 duotajai elektrodinei pusreakcijai:

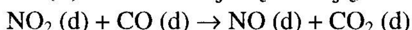


$$PbC_2O_4\ (k) + 2e \rightarrow Pb\ (k) + C_2O_4^{2-}\ (aq)$$

2) Nustatykite Pb^{2+} jonų koncentraciją 0,0250 M $Na_2C_2O_4$ tirpale, prisotintame PbC_2O_4.

3) Apskaičiuokite dviem metodais elektrodo PbC_2O_4/Pb elektrovaros jėgą tirpalo, paminėto 2) užduotyje.

175(B). Viena iš dujinių reakcijų, kuri vyksta automobilių varikliuose yra:



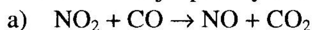
NO_2 (d) + CO (d) → NO (d) + CO_2 (d)

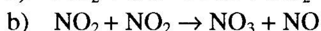
Čia pateikiami modelinės reakcijos eksperimentiniai duomenys:

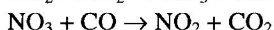
Eksperimentas	Pradinė [NO_2] konc., mol/dm^3	Pradinė [CO] konc., mol/dm^3	Pradinis greitis, mol/dm^{3}s
1	0,10	0,10	0,0050
2	0,40	0,10	0,080
3	0,10	0,20	0,0050

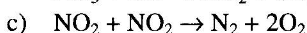
1) Parašykite, kokia yra tikroji reakcijos greičio išraiška?

2) Visuminei šiai reakcijai pasiūlyti keli mechanizmai:

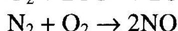
a)  $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$

b)  $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$

 $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$

c)  $NO_2 + NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$

 $O_2 + 2CO \rightarrow 2CO_2$

 $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$

Kuris iš šių mechanizmų labiausiai tikėtinas fizikiniu požiūriu? Kokia stadija yra greitį limituojančioji ?

3) Nubraižykite reakcijos energetinę diagramą tikrajam reakcijos mechanizmui, naudodami koordinates energija – reakcijos eiga.

176(T). Linijiniame vandenilio atomo spektre stebimus bangos ilgius pirmą kartą serijų pavidalu aprašė šveicaras Johannas Jakobas Balmeris. Balmerio empirinė formulė tokia

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) ; \quad n = 3,4,5,....$$

Čia: $R_H = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} = 109678$ cm^{-1} yra Ridbergo konstanta, m_e- elektrono masė. Nielsas Boras šią lygtį išvedė teoriškai 1913 m. Ši formulė yra bendra bet kuriam vienelektroniniam atomui ar jonui.

1) Apskaičiuokite „Balmerio serijos“ ilgiausią bangos ilgį Å (1Å = 10 $^{-10}$ m) monojonizuotam heliui (He^+). Skaičiuodami neatsižvelkite į branduolių judėjimą.

2) Formulė, analogiška Balmerio formulei, naudojama paaiškinti spektro linijoms, kurios stebimos vandenilio atome vykstant perėjimams iš aukštesnių lygmenų į patį žemiausią. Parašykite šią formulę ir ja pasinaudodami apskaičiuokite vandenilio atomo pagrindinės būsenos energiją eV.

„Miuoninis vandenilio atomas“ yra panašus į vandenilio atomą, kuriame elektronas yra pakeistas sunkesne dalele, vadinama miuonu. Miuono masė yra maždaug 207 kartais didesnė nei elektrono masė, tačiau krūvis toks pat, kaip ir

elektrono. Miuono gyvavimo laikas labai trumpas, tačiau į jo nestabilumą toliau neatsižvelkite.

3) Apskaičiuokite miuoninio vandenilio atomo žemiausią energiją ir pirmosios Boro orbitos radiusą. Skaičiuodami neatsižvelkite į branduolių judėjimą. Vandenilio atomo pirmosios Boro orbitos radiusas (vadinamas Boro radiusu, $a_0 = \dfrac{\varepsilon_0 h^2}{m_e e^2 \pi}$) yra 0,53 Å. Klasikinis Boro teorijos „orbitos" supratimas dabar kvantinėje mechanikoje pakeistas „orbitalės" sąvoka. Vandenilio atomo pagrindinės būsenos orbitalės ψ_{1s} (r) energijos išraiška yra tokia:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}} e^{-r/a_o}$$

Čia: r - elektrono atstumas nuo branduolio, a_o - Boro radiusas.

4) Išnagrinėkite sluoksnį, kurio sferos radiusas yra a_o ir storis $0{,}001a_o$. Apskaičiuokite tikimybę aptikti elektroną šiame sluoksnyje. Sferinio sluoksnio tūris, kurio vidaus radiusas yra r ir storis Δr lygus $4\pi r^2 \Delta r$.

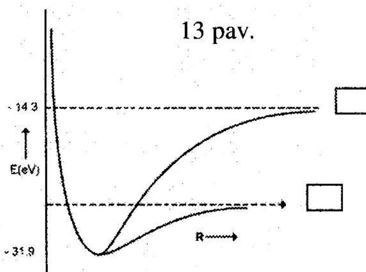
H_2 molekulė gali disocijuoti dviem skirtingais keliais:

a) $H_2 \rightarrow H + H$ (du atskiri vandenilio atomai)

b) $H_2 \rightarrow H^+ + H^-$ (protonas ir hidrido jonas)

Žemiau pateikta H_2 energijos (E) priklausomybė nuo tarpatominio atstumo (R) schema.

5) Atitinkamame langelyje pažymėkite kelią a) ar b).



13 pav.

6) Raskite H_2 molekulės disociacijos energijas (D_e, eV), atitinkančias

a) kelią

b) kelią

7) Remdamiesi jau turimais duomenimis apskaičiuokite proceso $H^- \rightarrow H + e^-$ energijos pokytį.

8) H^- yra dvielektroninė atominė sistema. Laikant, kad Boro energijos formulė galioja kiekvienam elektronui, kur branduolio krūvis Z pakeistas į Z_{eff}, apskaičiuokite Z_{eff} dalelei H^-.

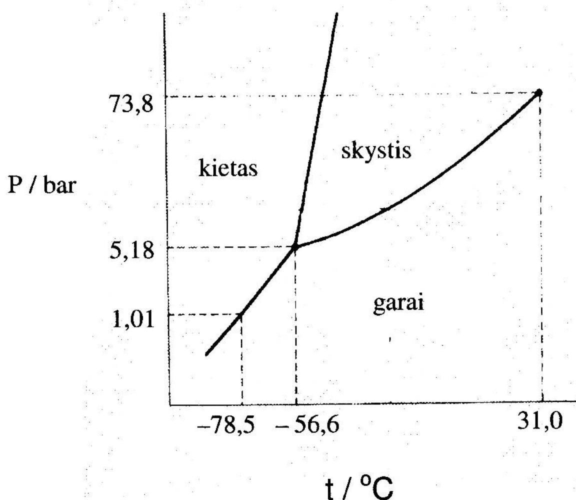
177(B). Antrasis termodinamikos dėsnis yra vienas iš fundamentaliųjų dėsnių. Šioje užduotyje nagrinėjama idealių dujų, fazinių virsmų ir cheminės pusiausvyros termodinamika.

Izotermiškai plečiasi 3,00 mol CO_2 dujų (esant terminiam kontaktui su aplinka; temperatūra = 15,0°C) kai išorinis slėgis lygus 1,00 baras. Pradinis ir galutinis dujų slėgis, atitinkamai, yra 10,0 l ir 30,0 l.

1) Parinkite teisingą atsakymą apie sistemos (ΔS_{sys}) ir aplinkos (ΔS_{sur}) entropijos pokytį:

a) $\Delta S_{sys} > 0$; $\Delta S_{sur} = 0$;
b) $\Delta S_{sys} < 0$; $\Delta S_{sur} > 0$;
c) $\Delta S_{sys} > 0$; $\Delta S_{sur} < 0$;
d) $\Delta S_{sys} = 0$. $\Delta S_{sur} = 0$.

2) Apskaičiuokite ΔS_{sys}, laikydami CO_2 idealiomis dujomis.
3) Apskaičiuokite ΔS_{sur}.
4) Apskaičiuokite visatos visuminį entropijos pokytį.
Ar jūsų atsakymas neprieštarauja antrajam termodinamikos dėsniui?
Žemiau pateikta CO_2 slėgio beitemperatūros fazinė diagrama (14 pav.). Diagramoje nesilaikoma mastelio.



14 pav. CO_2 fazinė diagrama

5) CO_2 dujos, kurių pradinis slėgis 4,0 barai ir temperatūra 10,0 °C, atšaldytos esant pastoviam slėgiui. Vykstant šiam procesui:

a) jos pirmiausia esti skystoje fazeje ir po to kietoje.

b) jos tiesiogiai virsta kieta faze?

6) Esant tam pačiam slėgiui ir temperatūrai, kaip ir prieš tai (3.5), CO_2 yra izotermiškai spaudžiamas. Vykstant šiam procesui:

a) jos pirmiausia virsta skysta faze ir po to kieta faze.

b) jos tiesiogiai virsta kieta faze nepereidamos skystos fazės

7) Iš fazinės diagramos duomenų apskaičiuokite molinės entalpijos pokytį sublimuojant CO_2. Pasinaudokite reikalinga formule.

8) CO dujos, plačiai naudojamas organinėje sintezėje, gali būti gaunamos CO_2 dujoms reaguojant su grafitu. Pasinaudodami žemiau pateiktais duomenimis įrodykite, kad pusiausvyros konstanta, kai 298,15 K, yra mažesnė už vienetą.

Kai 298,15 K:

CO_2(d): $\Delta H°_f = -393{,}51$ kJ mol^{-1}; $\Delta S° = 213{,}79$ JK^{-1} mol^{-1};

CO(d): $\Delta H°_f = -110{,}53$ kJ mol^{-1}; $\Delta S° = 197{,}66$ JK^{-1} mol^{-1};

C (grafitas): $\Delta S° = 5.74$ JK^{-1} mol^{-1}.

9) Nustatykite temperatūrą, kurioje esant reakcija taps spontaniška. Į nedidelius termodinaminių duomenų pokyčius dėl temperatūros neatsižvelkite.

10) 8 užduotyje parašyta reakcija vyksta tarp CO_2 ir karšto grafito pertekliaus reaktoriuje, palaikant apie 800°C temperatūrą ir bendrą 5,0 barų slėgį. Šiomis sąlygomis pusiausvyros konstanta K_p yra 10,0. Apskaičiuokite parcialinį CO slėgį pusiausvyros sąlygomis.

178(T). Indijoje Keralos valstijoje pajūrio smėlyje randamame minerale monazite yra daug torio. Įprastame monazito mėginyje yra apie 9% ThO_2 ir 0,35% U_3O_8. ^{232}Th ir ^{238}U radioaktyvaus pakopinio skilimo galutiniai produktai, atitinkamai, yra stabilūs ^{208}Pb ir ^{206}Pb. Visas švinas randamas (Pb) monazite, yra radiogeninio pobūdžio.

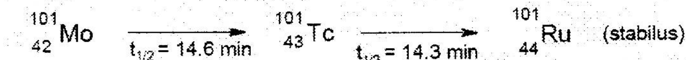
Izotopų ^{208}Pb/^{232}Th atominis santykis, nustatytas spektrometriškai masių monazito mėginyje, yra 0,104. ^{232}Th ir ^{238}U gyvavimo puslaikiai atitinkamai yra $1{,}41 \times 10^{10}$ $4{,}47 \times 10^{9}$ metai. Laikykite, kad ^{208}Pb, ^{206}Pb,^{232}Th ir ^{238}U visiškai išliko monazito mėginyje nuo monazito mineralo susidarymo.

1) Apskaičiuokite monazito mėginio amžių (laiką, praėjusį nuo jo susidarymo).

2) Nustatykite izotopų atomų santykį ^{206}Pb/^{238}U monazito mėginyje.

3) Toris–232 yra naudinga medžiaga branduolinėje energetikoje. Terminėje neutroninėje spinduliuotėje jis absorbuoja neutroną, ir galutinis ^{233}U izotopas susidaro nuosekliai skylant β^-. Parašykite ^{233}U susidarymo iš ^{232}Th branduolines reakcijas.

Branduolinio ^{233}U skilimo metu susidaro sudėtingas radioaktyvaus skilimo produktų mišinys. Skilimo produktas ^{101}Mo toliau radioaktyviai skyla kaip pavaizduota žemiau:



4) Šviežiai paruoštame radiochemiškai švaraus ^{101}Mo mėginyje pradžioje yra 50000 ^{101}Mo atomų. Kiek šių atomų:

a) ^{101}Mo,

b) ^{101}Tc,

c) ^{101}Ru

bus mėginyje po 14,6 min.?

179(T). Halogenai, reaguodami tarpusavyje ir su daugeliu kitų elementų sudaro įvairius junginius, kurie skiriasi struktūra, chemine elgsena ir ryšių tipu. Svarbiausi halogenų junginiai yra metalų halogenidai, halogenų dariniai ir interhalogenidai.

Nespalvotoje fotografijoje juosta yra sidabro bromido sluoksnelis, kuriuo padengtas celiuliozės acetato plėvelės paviršius.

1) Parašykite fotocheminę reakciją, kuri vyksta šviesa patekusnt AgBr(k), užnešto ant juostos.

2) Ryškinant nepaveiktas AgBr išplaunamas jį kompleksuojant Ag(I) natrio tiosulfato tirpalu. Parašykite vykstančią cheminę reakciją.

3) Plovimo vanduo dažnai išpilamas kaip atlieka. Tačiau sidabras gali būti regeneruotas iš šio tirpalo pridėjus iš pradžių cianido, po to cinko. Parašykite vykstančias chemines reakcijas.

Aktyviausias halogenas yra fluoras, kuris reaguoja su kitais halogenais: Cl_2, Br_2, ir I_2 tam tikromis sąlygomis sudarydamas, atitinkamai, tetra atominę, heksa atominę ir okta atominę molekules.

4) Parašykite šių interhalogenidų formules ir erdvines struktūras remdamiesi valentinių porų atostūmio teorija. Kur reikia, pažymėkite centrinio atomo jonų poras.

Jodo garų ir chloro dujų mišinys, įleistas į masės spektrometrą, masės spektre duoda du rinkinius (A ir B) pikų, atitinkančius dviejų rūšių cheminių junginių molekulinius jonus, kurių m/z:

A: (162,164)

B: (464, 466, 468, 470, 472, 474, 476)

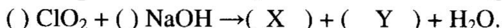
5) Nustatykite, kokie molekuliniai junginiai atitinka m/z = 162, 164, 466 ir 476. Nupieškite sunkiausios molekulės (m/z = 476) struktūrą, nurodydami jonų poras ant jodo atomo (ų). Parašykite kiekvieno junginio izotopinę sudėtį.

Vandeninėje terpėje chloro dujos oksiduoja natrio tiosulfatą iki jono, kuriame sieros oksidacijos laipsnis aukščiausias.

6) Parašykite šios cheminės reakcijos lygtį.

7) Parašykite tiosulfato jono Liuiso struktūrą, elektronų poras žymėkite taškeliais. Apibrėžkite žemiausio oksidacijos laipsnio sieros atomą.

8) Chloro dioksidas reaguoja su natrio hidroksidu kaip parašyta žemiau. Nustatykite abu produktus X ir Y, turinčius chloro atomą, ir išlyginkite lygtį.



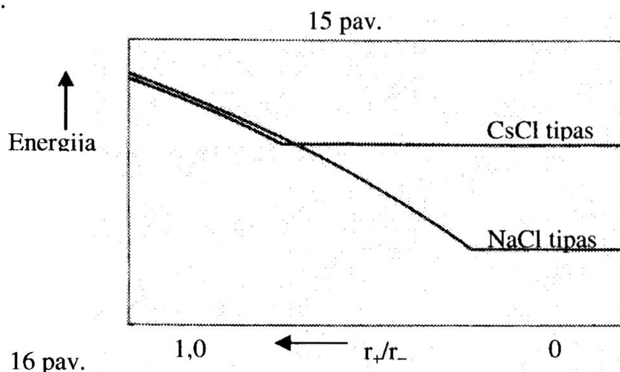
( ) ClO_2 + ( ) NaOH →(X) + (Y) + H_2O.

9) Chlorui reaguojant su šarmu metu gaunama balinimo priemonė. Parašykite chlorkalkių susidarymo reakciją.

10) Koks chloro oksidacijos laipsnis chlorkalkėse?

Rentgeno kristalografija leidžia nustatyti daugelį metalų halogenidų struktūros ypatumų. Radiusų santykis (r_+/r_-) yra tinkamas parametras, leidžiantis nustatyti šių junginių struktūrą ir stabilumą. Žemiau pateikiama kai kurių šarminių metalų halogenidų radiusų santykio (r_+/r_-) lentelė. Šarminio metalo halogenido kristalinės gardelės energijos elektrostatinės dedamosios kitimas kintant radiuso santykiui (r_- laikomas pastoviu) schemiškai pateiktas kaip NaCl–tipo ir CsCl–tipo kristalinės struktūros.

15 pav.



16 pav.

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Cl^-	0,33	0,52	0,74	0,82	0,93
Br^-	0,31	0,49	0,68	0,76	0,87
I^-	0,28	0,44	0,62	0,69	0,78

11) Duotajam anijonui grafikas NaCl tipo struktūrai, esant mažoms r_+/r_- reikšmėms, žemėja, nes:

a) vyksta katijono-katijono kontaktas išilgai paviršiaus,

b) vyksta anijono-anijono kontaktas išilgai paviršiaus,

c) vyksta katijono-anijono kontaktas išilgai gardelės viršūnių.

12) Kuriam iš halogenidų LiBr, NaBr ar RbBr vyks panašus fazinis virsmas iš NaCl–tipo į CsCl–tipo struktūrą keičiantis temperatūrai ir/ar slėgiui?

13) Apskaičiuokite radiusų santykį (r_+/r_-), kurio metu sumažėja CsCl–tipo struktūros energija.

14) Naudojant Cu Kα Rentgeno spindulius (λ = 154 pm), difrakcija nuo KCl kristalo (fcc struktūra) stebima, kai kampas (θ) yra 14,2°. Žinodami, kad (i) difrakcija vyksta nuo plokštumų su $h^2 + k^2 + l^2 = 4$, (ii) kubiniame kristale $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, kur „d“ yra atstumas tarp kaimyninių hkl plokštumų, o „a“ yra gardelės parametras, ir kad (iii) atspindžiai fcc struktūroje gali vykti tik nuo plokštumų su “visais neyginiais” arba “visais lyginiais” hkl (Milerio) indeksais, apskaičiuokite gardelės parametrą „a“ KCl kristalui.

15) Pateiktoje lentelėje įrašykite reikiamą informaciją 2^{iems} ir 3^{iems} artimiausiems K^+ jono kaimynams KCl gardelėje:

11 lentelė

2^{ieji} artimiausi kaimynai			3^{ieji} artimiausi kaimynai		
Skaičius	Krūvio ženklas	Atstumas (pm)	Skaičius	Krūvio ženklas	Atstumas (pm)

16) Nustatykite mažiausią difrakcinio kampo θ reikšmę, kuri galima KCl struktūrai.

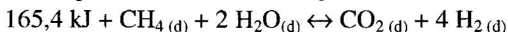
180(L). 600 K temperatūroje vyko reakcija:



$$CO(d) + NO_2(d) \rightarrow CO_2(d) + NO(d).$$

Nustatyta, kad per 30 min CO(d) koncentracija sumažėjo nuo $5{,}0\cdot10^{-4}$ mol/l iki $4{,}0\cdot10^{-4}$ mol/l. Apskaičiuokite vidutinį reakcijos greitį.

181(L). Norint pagaminti vandenilį iš gamtinių dujų (CH_4), jos sumaišomos su vandens garais tūrio santykiu 1: 2,5 ir normaliame slėgyje 700°C temperatūroje leidžiamos per nikelio katalizatorių.



$$165{,}4\ kJ + CH_{4\,(d)} + 2\ H_2O_{(d)} \leftrightarrow CO_{2\,(d)} + 4\ H_{2\,(d)}$$

Esant pastoviam slėgiui ir temperatūrai perėjusių per katalizatorių dujų tūris padidėja 40 %.

1) Apskaičiuokite vandenilio išeigą (%) pagal metaną ir pagal vandenį.

2) Kokį šilumos kiekį reikės sunaudoti norint pagaminti 16 tonų vandenilio?

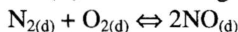
3) Kaip gautą vandenilį išvalyti nuo H_2O, CO_2 ir nesureagavusio CH_4 ?

182(B). Apskaičiuokite reakcijos $CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$ šiluminį efektą žinodami šias degimo entalpijas:

a) grafito iki anglies (II) oksido –393,5 kJ;
b) grafito iki anglies (IV) oksido –110,5 kJ;
c) vandenilio iki vandens –285,8 kJ;
d) metanolio iki vandens ir anglies (IV) oksido –726,4 kJ.

Kuriuo atveju ir kodėl pasigamins daugiau metanolio: kai reakcija vyksta termostate ar termose?

183(B). Azoto ir deguonies reakcija turi didelę praktinę reikšmę:



$N_{2(d)} + O_{2(d)} \Leftrightarrow 2NO_{(d)}$

1) Nustatykite šios reakcijos termodinamines charakteristikas: $\Delta H^0_{r,298}$, $\Delta G^0_{r,298}$ and $\Delta S^0_{r,298}$ jei NO susidarymo standartinės entalpijos ir Gibso energijos reikšmės yra tokios

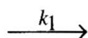
$\Delta H^0_{f,298} = 91.25\frac{kJ}{mol}$ ir $\Delta G^0_{f,298} = 87.58\frac{kJ}{mol}$.

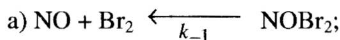
Paaiškinkite, kodėl šios reakcijos neįmanoma atlikti standartinėmis sąlygomis (slėgis 1 baras, temperatūra 298 K).

2) Parašykite ΔG^0_r priklausomybės nuo temperatūros T lygtį (laikykite, kad ΔH^0_r ir ΔS^0_r nepriklauso nuo temperatūros).

3) Iki kokios temperatūros reikia šildyti reakcijos mišinį uždarame inde, norint gauti dujų mišinį, kuriame pusiausvyros sąlygomis NO kiekis yra 0,1% (tūrio dalimis)? Oro sudėtis - 78% N_2 ir O_2, $R = 8{,}31\frac{J}{K \cdot mol}$.

4) NO yra chemiškai aktyvus junginys, kuris lengvai oksiduojasi veikiant deguonimi, halogenais, ir pan. Laikykite, kad NO reakcija su bromu vyksta 2 stadijomis:





a) $NO + Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NOBr_2$;



b) $NOBr_2 + NO \xrightarrow{k_2} 2NOBr$ - greitį limituojanti stadija.

Naudojantis šiuo mechanizmu pasiūlykite suminę NOBr gavimo reakcijos kinetinę lygtį.

184(B). Fermentas katalizuoja tokią reakciją: **S** → **P**, čia **S** – substratas, o **P** – susidaręs produktas. Reakcijos greitis matuotas esant skirtingoms substrato koncentracijoms:

12 lentelė

Eil.Nr	[S], M	v_0, μM/min
1	$1{,}0 \times 10^{-2}$	75,0
2	$1{,}0 \times 10^{-3}$	74,9
3	$1{,}0 \times 10^{-4}$	60,0
4	$7{,}5 \times 10^{-5}$	25,25
5	$6{,}25 \times 10^{-6}$	15,0

1) Nustatykite V_{max} ir K_m, naudodamiesi Michaelio - Menteno lygtimi ir loginėmis prielaidomis (nesinaudokite jokiu grafiku !).

2) Apskaičiuokite v_0 reikšmę, kai esant substrato koncentracijos $2.5 \cdot 10^{-5}$ ir $5 \cdot 10^{-5}$ M?

3) Apskaičiuokite v_0 reikšmę, kai substrato koncentracija 0,02M?

4) Fermento koncertaciją padidino 2 kartus. Apskaičiuokite v_0, reikšmę, kai substrato koncentracija $1 \cdot 10^{-4}$.

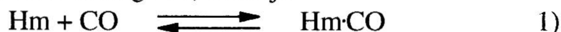
f) Pradinė substrato koncentracija lygi 0,04M. Apskaičiuokite produkto koncentraciją po 3 minučių.

185(T). Deguonis labai svarbus visiems. Per plaučius deguonis patenka į kraują ir yra pernešamas į visus audinius. Kai deguonis oksiduoja angliavandenius, išsiskiria energija:



$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$$

Sureagavus vienam moliui deguonies išsiskiria 400 kJ energijos. Baltymo hemoglobinas (Hb) turi keturios hemo (Hm) grupės, kurios prisijungia O_2. Laisvo hemo Hm sudėtyje yra Fe^{2+} jonas, prisijungęs prie keturių porfirin^{2-} ligando N atomų. Deguonis koordinaciniais ryšiais prisijungia prie Fe^{2+} sudarydamas kompleksą $Hm \cdot O_2$. Panašiai gali prisijungti anglies monoksidas. Jis sudaro kompleksą Hm·CO. Anglies monoksidas su Hm susijungia stipriau už deguonį, todėl CO nuodingas. 1) reakcija:



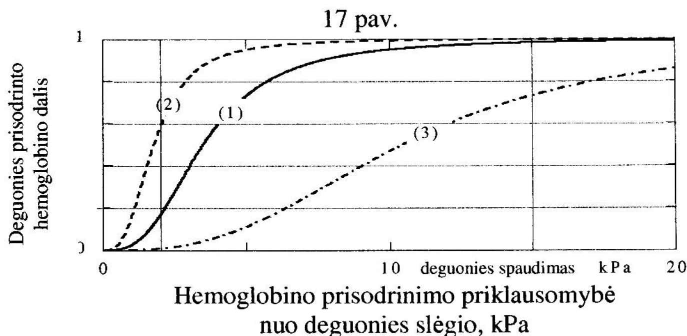
$$Hm + CO \rightleftharpoons Hm \cdot CO \qquad 1)$$

pusiausvyros konstanta K_1 yra 10000 kartų didesnė už (2) reakcijos pusiausvyros konstantą K_2:



$$Hm + O_2 \rightleftharpoons Hm \cdot O_2 \qquad 2)$$

Kiekviena Hb molekulė gali prijungti keturias O_2 molekules. Kokia dalis hemoglobino yra prisodrinama deguonies, priklauso nuo deguonies slėgio. Šią priklausomybę matyti 17 pav. kreivėje (1). Kreivės (2) ir (3) rodo dviejų tipų nevisaverčio hemoglobino prisodrinimo deguonies priklausomybę nuo slėgio. Toks hemoglobinas esti kai kuriomis paveldimomis ligomis sergantiems žmonėms.



Hemoglobino prisodrinimo priklausomybė nuo deguonies slėgio, kPa

Reikalingi duomenys: O_2 slėgis plaučiuose 15 kPa, o raumenyse – 2 kPa. Maksimalus per širdį ir plaučius pratekančio kraujo srautas 4×10^{-4} m^3 s^{-1}. Raudonosios kraujo ląstelės užima 40% kraujo tūrio; šiose ląstelėse Hb koncentracija yra 340 kg m^{-3}; Hb molinė masė - 64 kg mol^{-1}. R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}. T = 298 K.

1) Naudodamiesi formule, susiejančia reakcijos K ir standartinę Gibso energiją ΔG^0, apskaičiuokite 1) ir 2) reakcijų ΔG^0 reikšmių skirumą.

2) Iš 17 pav. apskaičiuokite, kiek molių deguonies raumenų audiniams perduoda vienas molis Hb, nukeliavęs iš plaučių į raumenis ir atgal. Skaičiavimą pakartokite visų trijų tipų hemoglobinui.

3) 1-os kreivės S pavidalą lemia ypatinga Hb sandara. 2-oji kreivė parodo nevisaverčio Hb savybes. 2-o tipo hemoglobinas neoptimalus, nes jis:

a) jungiasi su O_2 per silpnai;
b) jungiasi su O_2 per stipriai;
c) maksimali deguonies prijungimo geba yra per maža;
d) hemoglobinas yra apnuodytas anglies monoksidu.

4) Apskaičiuokite, kiek deguonies normalus 1-o tipo Hb nuneša į audinius (skaičiuojant mol s^{-1}).

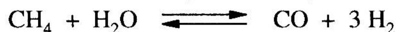
5) Apskaičiuokite, kiek džaulių energijos per sekundę išgauna organizmas, jeigu šią energiją lemia pernešto deguonies kiekis.

186(T). Metanolis (CH_3OH) naudojamas kaip priedas benzino ir kai kurių plastikų gamyboje. Gamykloje metanolio gavimo reakcija yra tokia:



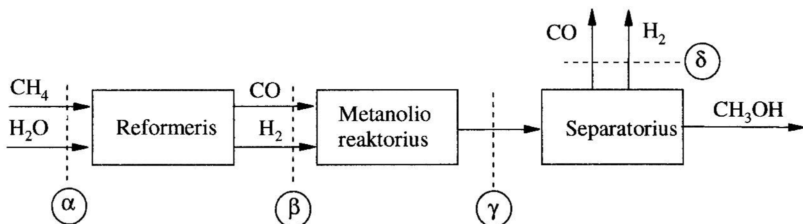
$$CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

Vandenilis ir CO gaunami taip:



$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2$$

Trys gamybiniai blokai sudaryti iš „reformerio" vandeniliui / anglies monoksidui gauti, „metanolio reaktoriaus" ir „separatoriaus", kuriame metanolis atskiriamas nuo CO ir H_2 - schema pateikta 18 pav. Keturios padėtys jame pažymėtos α, β, γ ir δ.



18 pav. Prietaiso schema.

Metanolio tekėjimo srautas padėtyje γ yra n[CH_3OH, γ] = 1000 mol s^{-1}. Gamykla sukonstruota taip, kad 2/3 CO paverčiama metanoliu. δ padėtyje CO ir H_2 perteklius naudojamas pirmam reaktoriui kaitinti. Laikykite, kad reformeryje reakcija vyksta iki visiškos pabaigos.

1) Apskaičiuokite CO ir H_2 srauto greitį padėtyje β.

2) Apskaičiuokite CO ir H_2 srauto greitį padėtyje γ.

3) Apskaičiuokite reikalingus CH_4 ir H_2O srautų greičius padėtyje α.

4) Padėtyje γ visos dalelės yra dujos. Apskaičiuokite CO, H_2 ir CH_3OH parcialinius slėgius MPa padėtyje γ naudodamiesi lygtimi:

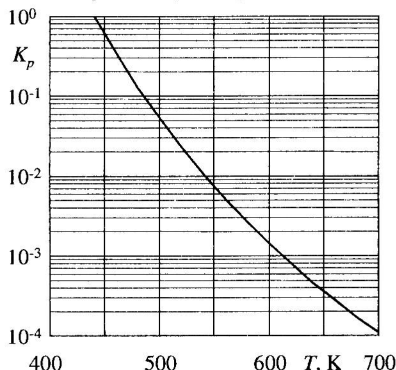
$$p_i = p\,\frac{n_i}{n_{tot}},$$

Čia: n_i - srauto greitis; p_i - parcialinis slėgis junginiui i; n_{tot} - bendras srautas nagrinėjamoje padėtyje; p - bendras slėgis sistemoje (p = 10 MPa).

Kai metnolio reaktorius yra pakankamai didelis, reakcija pasiekia pusiausvyrą. Parcialiniai slėgiai padėtyje γ susiję lygtimi:

$$K_p = \frac{p_{CH_3OH}\,p_0^2}{p_{CO}\,p_{H_2}^2},$$

Čia: p_0 - konstanta (0,1 MPa); K_p - nuo temperatūros priklausanti funkcija kaip pavaizduota 19 pav. (vertikalioji skalė yra logaritminė).

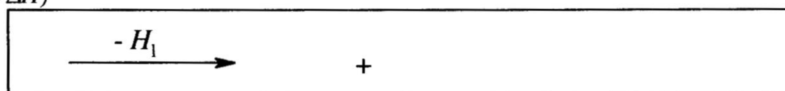


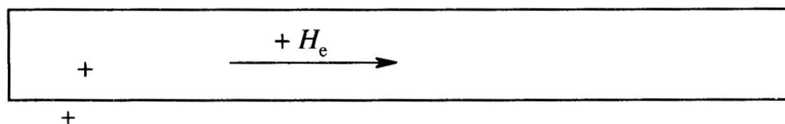
19 pav. Parcialinio slėgio K_p priklausomybė nuo temperatūros.

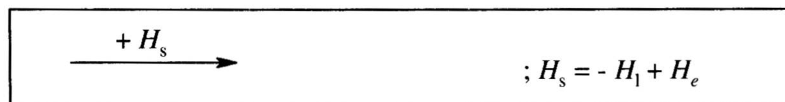
5) Apskaičiuokite K_p ir nurodykite, kokioje temperatūroje T turi vykti reakcija norint pasiekti šią pusiausvyrą.

187(T). Olandijoje dienos šviesos lempos gaminamos nuo 1891 m. Šiuolaikinės lempos labai skiriasi nuo pirmųjų. Jos ženkliai patobulintos, gerokai pailgėjo jų tarnavimo laikas. Lempų skleidžiamos šviesos spalva irgi labai svarbu. Retųjų žemių elementų junginiai, pvz. $CeBr_3$ dedami tam, kad spalva atitiktų 6000K spinduliavimo šviesą. Kambario temperatūroje šios medžiagos yra joninės sandaros. Tačiau įkaitintos jos sublimuojasi ir sudaro dujines elektriškai neutralias metalų halogenidų molekules. Norint, kad šių medžiagų garų slėgis būtų kuo didesnis, sublimacijos entalpija turi būti kiek galima mažesnė.

1) Parašykite $CeBr_3$ sublimacijos entalpijos įvertinimo termodinaminio ciklo reakcijų lygtis (Heso dėsnis). Laikykite, kad pirmiausia susidaro dujiniai vienatomiai jonai. ($H_l = H_{gardelės}$; $H_e = H_{elektrostatinė}$; $H_s = H_{sublimacijos}$; čia H - iš tikrųjų yra ΔH)







Kietosios medžiagos gardelės energiją galima apskaičiuoti pagal Born–Landé formulę:

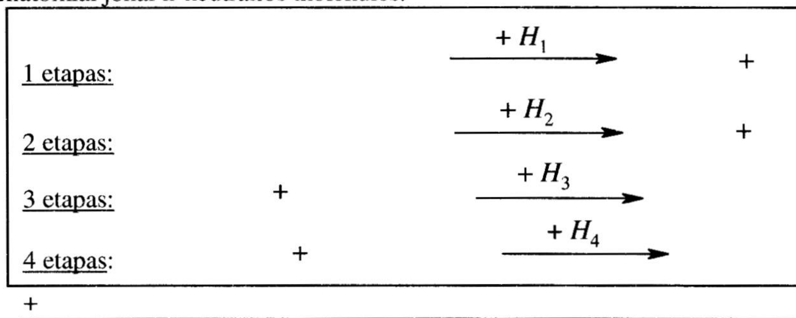
$$H_l = f\,\frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-}\left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Daugiklis fe^2 (kai gardelės energija kJ mol^{-1}) yra 139; jonų spinduliai turi būti išreikšti nm. Gardelės Madelungo konstanta A yra 2,985. Borno daugiklis n yra 11. Jonų krūviai Z_+ and Z_- yra sveikieji skaičiai (Z_- yra neigiamas). Dujinės būsenos $CeBr_3$ molekulės (jos susidaro iš jonų) energijai apskaičiuoti tinka ta pati Born - Landé formulė, tik be A. $CeBr_3$ dujų molekulė yra plokščia, trikampio formos. Ce^{3+} spindulys yra 0,115 nm, o Br^- spindulys yra 0,182 nm.

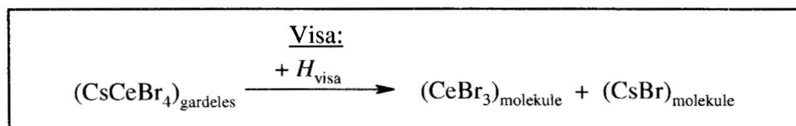
2) Apskaičiuokite $CeBr_3$ sublimacijos entalpiją apvalindami iki sveikųjų skaičių (dėmesio! nesupainiokite ženklų !)

Bandant patobulinti lempas, į $CeBr_3$ buvo pridėta stechiometrinis CsBr kiekis. Kambario temperatūroje susidarė kietas junginys $CsCeBr_4$. Sumažinus sublimacijos temperatūrą padidėja lempų tarnavimo laikas. $CsCeBr_4$ gardelė yra NaCl struktūros; ji susideda iš Cs^+ katijonų ir kompleksinių tetraedrinių $CeBr_4^-$ anijonų. Sublimuojantis $CsCeBr_4$ susidaro dujos, susidedančios iš CsBr ir $CeBr_3$ molekulių.

3) Parašykite šio proceso entalpijos apskaičiavimo termodinaminio ciklo reakcijų lygtis (Heso dėsnis). Kai kuriuose etapuose susidaro dujiniai $CeBr_4^-$ jonai, vienatomiai jonai ir neutralios molekulės.



+



4) Apskaičiuokite $CsCeBr_4$ sublimacijos entalpiją (sveikaisiais skaičiais). Visiems keturiems etapams naudokite Born–Landé formulę; aiškiai parašykite kiekvieno etapo dėmenis (būkite atidūs rašydami ženklus). Madelungo konstanta NaCl yra 1,75. Atstumas tarp Cs–Ce gardelėje yra 0,617 nm. $CeBr_4^-$ anijonas yra tetraedro formos, o jo kraštinės ilgis yra $(2\sqrt{6})/3 = 1{,}633$ karto didesnis už atstumą nuo tetraedro viršūnės iki jo centro. CsBr Borno daugiklis yra 11. Cs^+ spindulys yra 0,181 nm.

5) Remdamiesi ankstesniais atsakymais atsakykite: ar gaminant lempas naudinga pridėti CsBr? Pažymėkite teisingą atsakymą.

a) CsBr pridėjimas nenaudingas.

b) CsBr pridėjimas neturi įtakos.

c) CsBr pridėti naudinga.

Iš gautų rezultatų negalima padaryti aiškios išvados.

188(*T*) Panašu, kad per artimiausius 50 metų labai pagausės elektromobilių, kadangi vidaus degimo varikliai kelia labai daug gamtosauginių problemų. Elektromobilių komercinė sėkmė didele dalimi priklauso nuo jų akumuliatorių kainos ir techninių parametrų. Dabar automobiliuose plačiausiai naudojami švininiai - rūgštiniai akumuliatoriai. Šie akumuliatoriai gali būti daug kartų iškraunami ir įkraunami, o jų energetinė talpa masės vienetui, savotiškas energijos tankis, yra 45 W h/kg.

Dabartiniai tyrimai rodo, kad elektromobiliams ko gero perspektyviausi yra įkraunami mažos masės ličio jonų akumuliatoriai. Be to, jie tinka saulės elementų surinktai energijai kaupti. Ličio akumuliatorius tiria viso pasaulio mokslininkai. Ličio akumuliatorių masė sudaro tik 1/3 rūgštinio švino akumuliatoriaus masės. Litis yra neigiamasis tokių akumuliatorių elektrodas. Ličio elektrodo savitoji energetinė talpa ir potencialas yra išskirtinai dideli. Teigiamasis elektrodas dažniausiai gaminamas iš aplinkai nekenksmingo špinelio kristalinės struktūros tipo junginio $LiMn_2O_4$. Špinelyje deguonies jonai išsidėsto sudarydami kubinę tankiausios sanglaudos gardelę, šią struktūrą stabilizuoja tetraedrinėse tuštumose išsidėstę ličio jonai ir oktaedrinėse tuštumose išsidėstę mangano jonai. Junginyje $LiMn_2O_4$ pusės mangano jonų oksidacijos laipsnis yra +3, o kitos pusės +4.

Sutrumpintai švininio - rūgštinio akumuliatoriaus sandara rašoma taip:

$Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid H_2SO_4(aq) \mid PbSO_4(s) \mid PbO_2(s) \mid (Pb(s))$.

Sutrumpinta ličio baterijos schema yra:

$Li(s) \mid Li^+$ - kietas laidus elektrolitas$\mid LiMn_2O_4(s)$

Išsikraunant ličio akumuliatoriui susidaro įtarpos junginys $Li_2Mn_2O_4$. Įkraunant šį akumuliatorių vėl susidaro Li(s) ir $LiMn_2O_4$.

1) Parašykite elektrocheminių elektrodinių reakcijų lygtis, kurios vyksta iškraunant rūgštinį - švininį akumuliatorių.

2) Parašykite elektrocheminių elektrodinių reakcijų lygtis, kurios vyksta iškraunant ličio akumuliatorių.

3) Į langelius įrašykite ličio jono ir mangano jono koordinacijos skaičius, kurie yra špinelio struktūroje $LiMn_2O_4$.

50 km nuvažiuoti tipišku 1000 kg sveriančiu lengvuoju automobiliu reikia ne mažiau kaip 5 kWh energijos. Tam automobilis sunaudoja apie 5,0 l arba 3,78 kg, degalų. Tokio automobilio degalų bako tūris 50 l. Tuščio bako masė 10 kg. Kuro sąnaudos yra 10 km l^{-1}.

4) Apskaičiuokite, kiek padidėtų automobilio masė, jeigu automobilio degalų bakas būtų pakeistas energetiškai lygiaverčiu elektromobilio akumuliatoriumi. Pateikite skaičiavimą dviem atvejais: a) kai bakas pakeičiamas švino - rūgšties akumuliatoriumi ir b) ličio akumuliatoriumi. Laikykite, kad visais atvejais variklio efektyvumas yra toks pat.

a) Automobilio masės padidėjimas naudojant švino - rūgšties akumuliatorių.

b) Automobilio masės padidėjimas naudojant ličio akumuliatorių.

189(L). Į 100 g 5% kalio chlorido tirpalą panardinti grafitiniai elektrodai ir 5 valandas leista 0,1 A stiprio elektros srovė.

1) Parašykite kalio chlorido elektrolizės reakcijos lygtį.

2) Apskaičiuokite bendrą išsiskyrusių dujų tūrį elektrolizuojant normaliosiomis sąlygomis. c) Apskaičiuokite tirpale likusių medžiagų procentines koncentracijas baigus elektrolizuoti.

3) Kaip reikėtų pakeisti sąlygas norint elektrolizės būdu gauti kalio metalą?

190(L). Tarp dviejų platinos plokštelių, esančių vandeniniame $CoSO_4$ tirpale, leista pastovaus stiprio elektros srovė. Elektrolizės metu prie kiekvieno iš elektrodų išsiskyrė po 0,448 l dujų (n.s.). Apskaičiuokite elektrolizės trukmę ir srovės stiprį, jei žinoma, kad vienos iš plokštelių masė kito 0,305 mg/s greičiu. Faradėjaus konstanta F = 96500 C/mol.

191(B). 1898 m. Pierre ir Marie Curie Bohemijos Joachimstahl urano rūdoje atrado naują cheminį elementą polonį. 1 tonoje šios rūdos yra 0.14 g $^{226}_{88}Ra$ su pusėjimo trukme 1580 metų. Atrastasis polonio izotopas $^{210}_{84}Po$, kurio pusėjimo trukme 138,4 dienos, susidaro iš aukščiau paminėtojo radžio izotopo α ir β dėl spinduliuotės poveikio. $^{210}_{84}Po$ yra ypač pavojingas, nes, virsdamas stabiliu $^{206}_{82}Pb$ izotopu, išskiria α daleles, kurias lengvai absorbuoja organizmo audiniai.

1) Apskaičiuokite, kiek α ir β skilimų vyksta kitimo $^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{206}_{82}Pb$ metu.

2) Kad rūdoje esančių dviejų radioaktyvių izotopų skilimo greičiai būtų vienodi, turi būti tam tikras jų koncentracijų santykis, priklausantis nuo pusėjimo trukmių santykio. Išveskite šių santykių tarpusavio priklausomybės formulę.

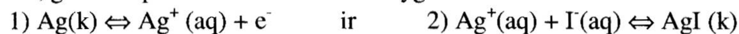
3) Apskaičiuokite rūdos kiekį tonomis, kuriame yra tiksliai 1 mg $^{210}_{84}Po$.

4) Apskaičiuokite masės defektą a.m.v. vienetais, vykstant $^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{210}_{84}Po$ skilimui.

5) Apskaičiuokite išsiskiriantį energijos kiekį, kai susidaro tiksliai 1 mg $^{210}_{84}Po$.

$m(^4He) = 4,00273$ a.m.v., $m(\beta) = 0,00055$ a.m.v.
$m(^{88}Ra) = 226,02540$ a.m.v., $m(^{210}Po) = 209,98286$ a.m.v.
$E = mc^2$, $c = 3,0 \cdot 10^8$ m/s.

192(B). Pusiausvyra nusistovinti vandenilio jodido rūgšties tirpale, esant sidabro, gali būti parašoma šiomis dviem lygtimis:


1) $Ag(k) \Leftrightarrow Ag^+ (aq) + e^-$ ir 2) $Ag^+(aq) + I^-(aq) \Leftrightarrow AgI (k)$


arba sumine lygtimi 3) $Ag(k) + I^-(aq) \Leftrightarrow AgI (k) + e^-$

Ag elektrodo standartinis potencialas, atitinkantis 1) lygtį, yra 0,799 V. Ag/AgI elektrodo standartinis potencialas, atitinkantis 2) lygtį, - -0,152 V.

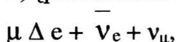
1) Parašykite elektrodinių potencialų priklausomybės nuo koncentracijų išraiškas 1) ir 2) lygtims. Apskaičiuokite AgI tirpumo sandaugą 25°C temperatūroje.

2) Sidabro elektrodas yra įmerktas į 1 mol/dm^3 HI esant 25°C temperatūroje. Parašykite reakcijos, kuri gali vykti ant elektrodo, lygtį (3). Ar įmanoma, kad šiomis sąlygomis išsiskirtų vandenilis ant Ag? Paaiškinkite atsakymą.

3) Praktiškai vandenilio išsiskyrimas ant Ag elektrodo nepastebimas. Paaiškinkite, kodėl 3) reakcija vyksta taip lėtai.

193(T). Miuonas (μ) yra leptonų šeimos subatominė dalelė, kuri turi tokį patį krūvį ir magnetiniame lauke „elgiasi“ taip pat, kaip ir elektronas, bet yra skirtingos masės ir nestabili, t.y. ji suskyla į kitas daleles praėjus mikrosekundei po jos susidarymo. Šioje užduotyje jūs nustatysite miuono masę dveim skirtingais būdais.

1) Įprasčiausias spontaninis miuono skilimo kelias yra toks:



$\mu \,\Delta\, e + \bar{\nu}_e + \nu_\mu$,

Čia: $\bar{\nu}_e$ - elektroninis antineutrinas; ν_μ – miuoninis neutrinas. Eksperimente miuonas buvo nejudantis, $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$, suminė energija buvo $2{,}000\times10^{-12}$ J, o judančio elektrono kinetinė energija buvo $1{,}4846\text{x}10^{-11}$ J. Apskaičiuokite miuono masę.

2) Buvo atlikta daug spektroskopinių eksperimentų, kai atomai pagauna miuoną vietoj elektrono. Susidarę egzotiniai atomai būna įvairių sužadintų būsenų. Atomo, sudaryto iš ^{1}H branduolio ir prijungto miuono, perėjimas iš trečios sužadintos būsenos į pirmą sužadintą būseną atitinka 2,615 nm bangos ilgį. Apskaičiuokite miuono masę.

194(T). Dviatomės molekulės rotaciniai energetiniai lygmenys gerai aprašomi lygtimi

$E_J = B\,J\,(J+1)$, čia: J – molekulės rotacinis kvantinis skaičius; B – jos rotacinė konstanta. B yra susijusi su molekulės redukuota mase μ ir ryšio ilgiu R:

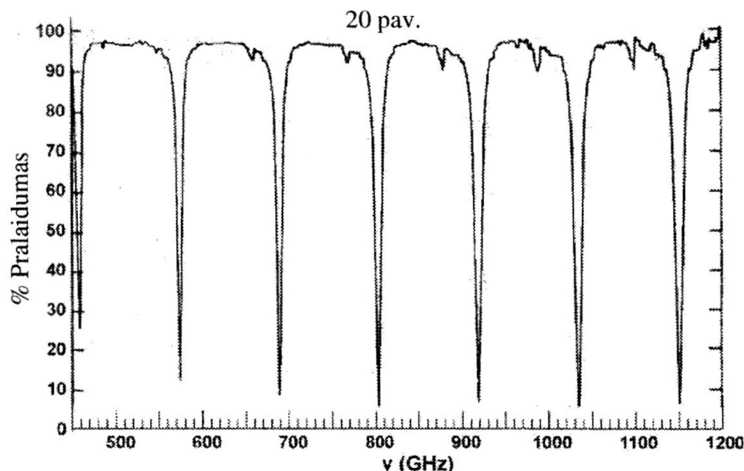
$$B = \frac{h^2}{8\pi^2\mu R^2}.$$

Paprastai spektroskopiniai perėjimai matyti, kai fotono energija yra lygi molekulės energetinių lygmenų skirtumui (h ν = ΔE). Matomi rotaciniai perėjimai būna tarp dviejų gretimų rotacinių lygmenų, t.y. $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2\,B\,(J+1)$.

Spektre matomų rotacinių perėjimų (tokių, kaip parodyta žemiau) seką galima parašyti lygtimi

$h\,(\Delta\nu) = 2\,B.$

20 pav.



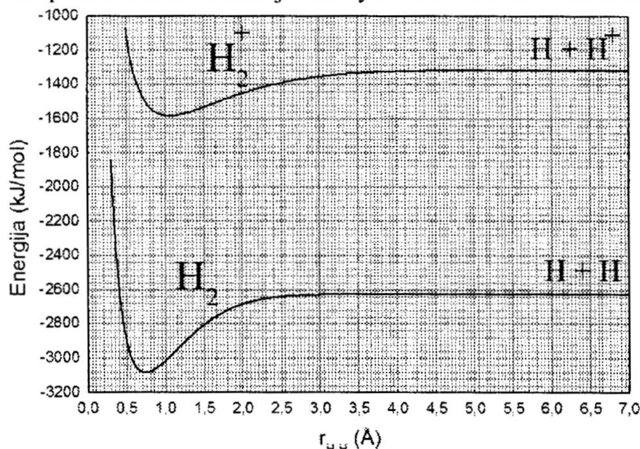
Nagrinėdami čia pateiktą spektrą, apskaičiuokite molekulės $^{12}C^{16}O$ pateiktus parametrus ir parašykite matavimo vienetus:

1) Δν;

2) B;

3) R.

195(T). Vandenilio molekulė. H_2 molekulės ir jos katijono H_2^+ potencinės energijos kreivė - 21 pav. Naudodamiesi grafike pateiktais duomenimis, nustatykite ir apskaičiuokite reikalaujamus dydžius tinkamais matavimo vienetais:



21 pav. H_2 molekulės ir jos katijono H_2^+ potencinės energijos kreivė.

1) Kokie yra pusiausvyriniai H_2 ir H_2^+ ryšių ilgiai?

2) Kokios yra H_2 ir H_2^+ ryšių energijos ?

3) Kokia yra H_2 molekulės jonizacijos energija?

4) Kokia yra H atomo jonizacijos energija?

5) Koks būtų H_2 išplėšto elektrono greitis, jei H_2 jonizuotume $3.9 \cdot 10^{15}$ Hz spinduliuote? (į molekulės vibracinius lygmenis neatsižvelkite)

196(T). Chemikams dažnai reikia šaldomųjų vonių, kurių temperatūra žemesnė už vandens užšalimo temperatūrą (0 °C) ir aukštesnė už CO_2 sublimacijos temperatūrą (–78 °C). Tokia vonia gaunama maišant lydimosi temperatūros ledą su NaCl. Pagal kiekių santykį galima pasiekti net –20 °C temperatūrą.

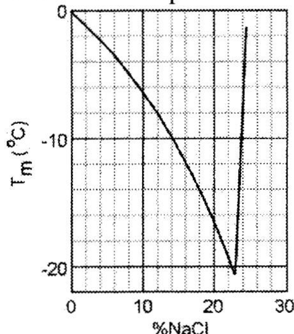
Laboratorijoje termiškai izoliuotame inde sumaišyta 1 kg 0 °C ledo ir 150 g of NaCl. Nurodykite, ar teiginys yra teisingas (T) ar neteisingas (N), kai kalbama apie procesą, vykstantį sumaišius ledą ir druską.

1) Tai savaiminis procesas.

2) Entropijos pokytis neigiamas.

3) Grafike (22 pav.) parodyta, kaip NaCl tirpalo užšalimo temperatūra priklauso nuo tirpalo sudėties (masės %). Kokia yra tirpalo, gauto iš įžangoje aprašytų kiekių, užšalimo temperatūra?

Jeigu įžangoje aprašytas mišinys būtų gamintas vietoje NaCl paėmus tokią pat $MgCl_2$ masę, ar gauto mišinio užšalimo temperatūra būtų aukštesnė?



22 pav. NaCl tirpalo užšalimo temperatūros priklausomybė nuo tirpalo sudėties (masės %).

197(T). Į Labai didelį plaukymo baseiną pripilta 20°C temperatūros vandens. Į jį įmerktas 500 W galingumo šildytuvas veikė 20 minučių. Laikydami, kad baseino vanduo kontaktuoja tik su šildytuvu, atlikite šias užduotis.

1) Apskaičiuokite vandeniui suteiktos šilumos kiekį.

2) Koks yra šildytuvo entropijosΔS_{res} pokytis: teigiamas, neigiamas ar nulinis?

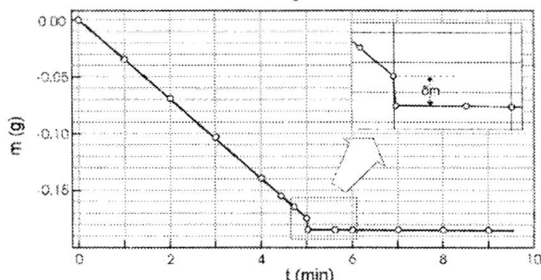
3) Koks yra baseino vandens entropijos ΔS_{pool} pokytis: teigiamas, neigiamas ar nulinis?

4) Koks yra sistemos entropijos ΔS_{total} pokytis: teigiamas, neigiamas ar nulinis?

Ar tai grįžtamasis procesas?

198(T). Čia aprašytuoju būdu labai lengvai galima nustatyti vidutinį dujų molekulės greitį u vykstant garavimui. Į Petri lėkštelę iki pusės pripilta etanolio ir padėta ant elektroninių svarstyklių. Dangtelis irgi padėtas ant svarstyklių, šalia lėkštelės. Laiko momentu t=0 nuspaustas taros mygtukas. Bandymo metu svarstyklių rodmenys kito taip, kaip parodyta grafike:

23 pav.



Kai t = 5 min., dangtelis buvo uždėtas ant lėkštelės. Iš skysčio išlekiančios molekulės kelia dangtelį, todėl svarstyklių rodmenys sumažėja δm. Jėga, kuria veikiamas dangtelis: f = δm g. Taip pat ši jėga yra lygi išlekiančių molekulių impulsui:

f = ½ u dm/dt. Naudodamiesi grafiku ir čia parašytomis lygtimis nustatykite etanolio molekulių vidutinį greitį 290 K temperatūroje. Naudokite g = 9,8 m s^{-2}.

199(T). Rūgštimi katalizuojama reakcija $CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$ yra pirmojo laipsnio pagal vandenilio jonus. Ši reakcija buvo tiriama pradinių greičių metodu esant pastoviai vandenilio jonų koncentracijai. Keičiant pradines reagentų koncentracijas buvo matuojama, kiek reikia laiko, kad jodo koncentracijos pokytis būtų 0,010 mol l^{-1}.

1) Naudodamiesi šios lentelės duomenimis, užpildykite laisvus langelius.

13 lentelė

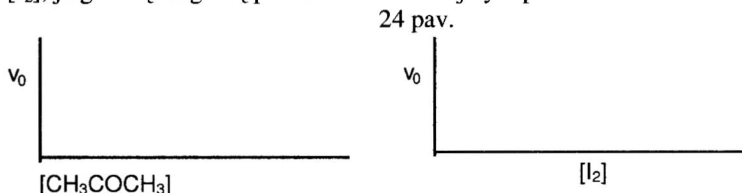
$[CH_3COCH_3]$ (mol L^{-1})	$[I_2]$ (mol L^{-1})	Laikas (min)
0,25	0,050	7,2
0,50	0,050	3,6
1,00	0,050	1,8
0,50	0,100	3,6
0,25	0,100	...
1,50	...	...
...	...	0,36

2) Parašykite reakcijos kinetinę lygtį ir apskaičiuokite eksperimentinę greičio konstantą.

3) Apskaičiuokite, per kiek laiko sureaguos 75% CH_3COCH_3, jei yra I_2 perteklius.

4) Nubrėžkite kreivę pradinio greičio priklausomybės a) nuo $[CH_3COCH_3]$, b) nuo $[I_2]$, jeigu kitų reagentų pradinė koncentracija yra pastovi.

24 pav.

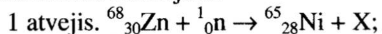


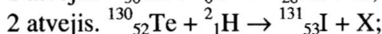
5) Pakėlus temperatūrą 10°C, kai pradinė buvo 298 K, reakcijos greitis padidėjo dvigubai. Apskaičiuokite šios reakcijos aktyvacijos energiją.

200(T). Koks elektros krūvis sunaudojamas elektrolizės būdu suskaidžius 1 mol vandens (F yra Faraday konstanta):

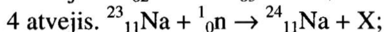
1) F; 2) (4/3) F; 3) (3/2) F; 4) 2 F; 5) 3 F.

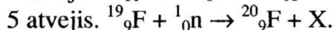
201(T). Nustatykite, kas yra dalelė X (alfa, beta, gama, neutronas) šiose branduolinėse reakcijose:


1 atvejis. $^{68}_{30}Zn + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{65}_{28}Ni + X$;


2 atvejis. $^{130}_{52}Te + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{131}_{53}I + X$;


3 atvejis. $^{214}_{82}Pb \rightarrow ^{214}_{83}Bi + X$;


4 atvejis. $^{23}_{11}Na + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{24}_{11}Na + X$;


5 atvejis. $^{19}_{9}F + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{20}_{9}F + X$.

202(T). Į kalorimetrą įpilta 10,0 ml 0,50 M HCl ir 10,0 ml 0,50 M NaOH vienodos temperatūros tirpalų. Dėl reakcijos temperatūra padidėjo ΔT. Kaip padidėtų temperatūra, jeigu vietoj 10,0 ml įpiltume 5,0 ml 0,50 M NaOH. Šilumos nuostolių praktiškai nėra, o abiejų tirpalų savitąsias šilumines talpas laikykite esant vienodas.

1) (1/2) × ΔT;

2) (2/3) × ΔT;

3) (3/4) × ΔT;

4) ΔT.

203(T). Gamtinis stibis susideda iš dviejų stabilių izotopų: ^{121}Sb, ^{123}Sb. Chloras – iš ^{35}Cl, ^{37}Cl. Gamtiniame vandenilyje yra ^{1}H, ^{2}H. Kiek joninį fragmentą $SbHCl^+$ atitinkančių pikų turėtų būti žemos skiriamosios gebos masės spektre?

1) 4; 2) 5; 3) 6; 4) 7; 5) 8; 6) 9.

204(T). Mažiausias kampas, kuris atitinka monochromatinių rentgeno spindulių difrakcijos sąlygą, yra 11,5°. Kuris iš čia išvardyntų kampų tenkins 2-os eilės difrakcijos sąlygą tai pačiai plokštumai:

1) 22.0 laipsnių;
2) 22.5 laipsnių;
3) 23.0 laipsnių;
4) 23.5 laipsnių;
5) 24.0 laipsnių;
6) 24.5 laipsnių.

205(T). Taikydami Bero (Beer) dėsnį nurodykite, ar šie teiginiai yra teisingi, ar neteisingi?

1) Šviesos absorbcija priklauso nuo absorbuojančio junginio koncentracijos.

2) Absorbcija, arba sugertis, tiesiškai priklauso nuo krintančios šviesos bangos ilgio.

3) Šviesos pralaidumo logaritmas yra tiesiškai proporcingas absorbuojančios medžiagos koncentracijai.

4) Pralaidumas yra atvirkščiai proporcingas absorbcijos logaritmui.

5) Pats pralaidumas yra atvirkščiai proporcingas absorbuojančios medžiagos koncentracijai.

206(L). Cheminė pusiausvyra. 1200 ml tūrio indas buvo vakuumuotas ir pripildytas azoto monoksido iki 180,0 mm Hg slėgio 297 K temperatūroje. Dujos buvo užšaldytos ir indas pripildytas 720,0 mg bromo. Temperatūra pakelta iki 335K. Nusistovėjus pusiausvyrai, slėgis inde buvo 230,0 mm Hg.

1) Parašykite cheminės reakcijos lygtį.

2) Apskaičiuokite nitrozilbromido skilimo reakcijos pusiausvyros konstantą K_p (indo tūris nuo temperatūros nepriklauso ir išlieka pastovus).

3) Kokia yra slėgio įtaka pusiausvyrai?

4) Apskaičiuokite azoto monoksido kiekį moliais pusiausvyriniame mišinyje.

207(L). Elektrolizuotas etano rūgšties ir natrio etanoato vandeninis tirpalas. Ant Pt elektrodų išsiskyrusios dujos surinktos ir praleistos per koncentruotą KOH tirpalą. KOH tirpalo masė padidėjo 5,213 gramais. Elektrolizės metu temperatūra buvo 25°C, o slėgis - 1,0 bar.

1) Parašykite elektrodinių reakcijų lygtis.

2) Apskaičiuokite kiekius (moliais ir dm^3) dujų, kurios išsiskyrė ant anodo ir reagavo su KOH tirpalu bei tų, kurios nereagavo su KOH tirpalu.

3) Apskaičiuokite elekrolizės metu sunaudotą elektros kiekį (A·h), jeigu anodinės reakcijos išeiga pagal srovę yra 100%.

4) Kiek laiko truko elektrolizė, jeigu srovės stipris buvo 706 mA? Apskaičiuokite nusėdusio Cu masę vario kulonometre. Kulonometras prijungtas prie elektrolizerio nuosekliai.

5) Apskaičiuokite pusiausvyrinį potencialą tirpalo, kuriame etano rūgšties ir natrio etanoato koncentracijų santykis yra 1:3, o parcialinis vandenilio slėgis virš tirpalo yra 1,0 bar.

$R = 8{,}314\ JK^{-1}mol^{-1}$; $A(Cu) = 63{,}55$, $F = 96485\ Cmol^{-1}$;

$K_d(CH_3COOH) = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$

208(T). Termodinamika. Petras vasario mėnesį švenčia savo 18-ąjį gimtadienį. Ta proga jis sugalvojo tėvų sodo namelyje, kuriame yra baseinas, padaryti dirbtinį paplūdimį. Norėdamas apskaičiuoti, kiek kainuos vandens ir namelio šildymas, Petras surinko duomenis apie gamtinių dujų sudėtį ir kainą. Dujų sudėtis ir termodinaminiai duomenys pateikti 14 lentelėje.

1) Parašykite gamtinių dujų pagrindinių komponentų - metano ir etano - visiško degimo reakcijų chemines lygtis. Azotas yra inertiškas.

Apskaičiuokite parašytų metano ir etano degimo reakcijų entalpiją, entropiją, Gibso energiją. Sąlygos yra standartinės ($1{,}013 \cdot 10^5$ Pa, 25°C), visi produktai - dujiniai.

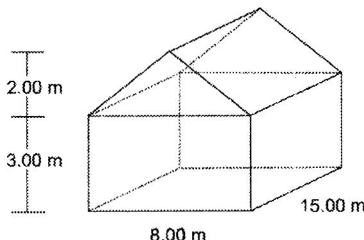
2) Gamtinių dujų tankis standartinėmis sąlygomis ($1{,}013 \cdot 10^5$ Pa, 25°C) yra $0{,}740\ g\ l^{-1}$.

a) Apskaičiuokite metano ir etano molių skaičių 1,00 m^3 gamtinių dujų (metanas ir etanas nėra idealiosios dujos!).

b) Apskaičiuokite šiluminę energiją, kuri išsiskiria sudeginus 1,00 m^3 gamtinių dujų standartinėmis sąlygomis; laikykite, kad visi produktai yra dujiniai. (Jeigu 2a) užduotyje nepavyko apskaičiuoti molių, laikykite, kad 1,00 m^3 gamtinių dujų yra 40,00 mol degių dujų.)

Gamtinių dujų degimo energija, kai visi produktai yra dujiniai, yra 9,981kWh/m^3 (gamtinių dujų). Koks yra šio duomens nuokrypis (procentais) nuo jūsų b) užduotyje apskaičiuotos vertės?

Namo viduje esančio baseino plotis 3,00 m, ilgis 5,00 m, gylis 1,50 m (žemiau grindų lygio). Vandentiekio vandens temperatūra 8,00°C, oro temperatūra namelyje 10,00°C. Vandens tankis $\rho = 1{,}000\ kg\ l^{-1}$, orą laikykite idealiosiomis dujomis. Namelio virš baseino matmenys - 25 pav.



25 pav. Namelio matmenys.

3) Apskaičiuokite, kiek MJ energijos reikia norint pašildyti baseino vandenį iki 22,0°C ir pradinį namelyje buvusio oro (21,0% O_2, 79,0% N_2) kiekį iki 30,0°C, jei slėgis $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa.

Šiaurinėje Vokietijoje vasario mėnesį lauko oro temperatūra yra 5,00°C. Kadangi mūrinės pastato sienos ir stogas yra palyginti ploni (20,0 cm), atsiranda energijos nuostolių. Ši energija patenka į aplinką (nepaisykite šilumos perdavimo gruntui ir vandeniui). Sienų ir stogo šiluminis laidumas yra 1,00 W K^{-1} m^{-1}.

4) Kiek MJ energijos reikės, norint jau įšildytame namelyje 12 valandų palaikytume 30,0°C oro temperatūrą?

1.00 m^3 gamtinių dujų kainuoja 0,40 €. 1,00 kWh elektros energijos kainuoja 0,137 €. Dujinio šildymo įrangos nuoma kainuos 150,00 €, o elektrinių šildytuvų nuoma kainuos 100.00 €.

5) Kiek MJ energijos iš viso (apskaičiuotos 3 ir 4 užduotyse) reikės Petro gimtadieniui? Kokio tūrio gamtinių dujų reikėtų, jeigu dujinio šildytuvo efektyvumas (naudingumas) 90,0%. Kaip skirtųsi šildymo kaina, jeigu viskas būtų šildoma dujomis ir jeigu viskas būtų šildoma elektra. Naudokites pateiktais duomenimis. Elektrinių šildytuvų efektyvumas 100%.

14 lentelė. Gamtinių dujų sudėtis ir termodinaminės savybės

Medžiaga	Molinė dalis, X	$\Delta_f H^0$, kJ mol^{-1}	S^0, J mol^{-1} K^{-1}	C_p^0, J mol^{-1} K^{-1}
CO_2 (g)	0,0024	-393,5	213,8	37,1
N_2 (g)	0,0134	0,0	191,6	29,1
CH_4 (g)	0,9732	-74,6	186,3	35,7
C_2H_6 (g)	0,0110	-84,0	229,2	52,5
H_2O (l)	-	-285,8	70,0	75,3
H_2O (g)	-	-241,8	188,8	33,6
O_2 (g)	-	0,0	205,2	29,4

Lygtis:

$J = E \cdot (A \cdot \Delta t)^{-1} = \lambda_{wall} \cdot \Delta T \cdot d^{-1}$

J – energijos srautas E temperatūros mažėjimo kryptimi (sienos kryptimi z) per ploto vienetą A ir laiką Δt, d– sienos storis, λ_{wall} – sienos šiluminis laidumas oro vidaus ir išorės, ΔT – t emperatūros skirtumas.

209(T). Otto variklio išmetamosiose dujose yra šių teršalų: anglies monoksido, azoto monoksido ir nesudegusių angliavandenilių, pvz., oktano. Taršai sumažinti naudojami trijų pakopų reguliuojami katalizatoriai, kurie minėtus teršalus paverčia anglies dioksidu, azotu ir vandeniu.

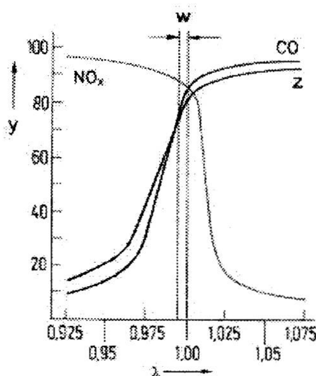
1) Baikite rašyti tripakopiame katalizatoriuje vykstančių reakcijų chemines lygtis.

Parenkant optimalias variklio darbo sąlygas naudojamas parametras λ. Šis parametras matuojamas specialiu lambda zondu. Jis įmontuojamas išmetamųjų dujų srovėje, tarp variklio ir katalizatoriaus.

Lambda parametras yra:

$$\lambda = \frac{\text{įsiurbiamo oro kiekis}}{\text{visiškam sudeginimui reikalingo oro kiekis}}.$$

w: langas
y: konvertavimo efektyvumas (%)
z: angliavandeniliai



26 pav.

2) Dujų molekulių adsorbcija ant kieto paviršiaus aprašoma Langmiuro izoterma:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p},$$

Čia: θ - aktyvių paviršiaus vietos, užimtos adsorbuotų dujų molekulių; p - dujų slėgis; K - konstanta.

Tam tikros dujos 25 °C adsorbuojamos pagal Langmiuro modelį. Konstanta K = 0.85 kPa^{-1}.

3) *a)* Apskaičiuokite užpildymą θ, kai dujų slėgis 0,65 kPa.

b) Apskaičiuokite slėgį p, kurio metu paviršius užpildytas 15 %.

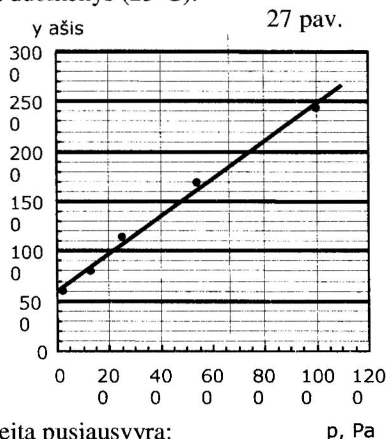
c) Adsorbuotų molekulių skilimo greitis r priklauso nuo paviršiaus užpildymo.

Nurodykite, kokio laipsnio yra adsorbuotų molekulių skilimo reakcija žemame ir kokio - aukštame slėgyje. Laikykite, kad galioja Langmiuro izoterma (produktų nepaisykite).

d) Grafike pateikite kitų dujų adsorbcijos $p \cdot V_a^{-1}$, Pa cm^{-3} (y ašis) ant metalo paviršiaus priklausomybės nuo slėgio p, Pa duomenys (25°C).

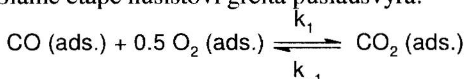
V_a yra adsorbuotų dujų tūris.

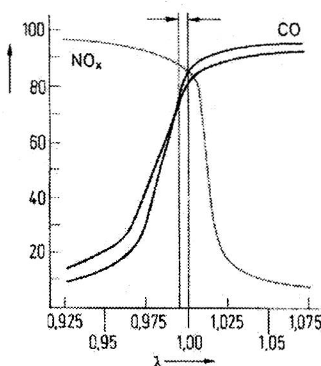
Laikydami, kad galioja Langmiuro izoterma, nustatykite dujų tūrį $V_{a,max}$, kurio reikia, kad visas metalo paviršius būtų užpildytas dujomis. Dar nustatykite sandaugą $K \cdot V_{a,max}$. Užuomina: pažymėkite $\theta = V_a / V_{a,max}$.



27 pav.

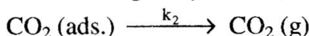
Tarkime, kad katalitinis CO oksidavimas ant Pd paviršiaus, kurio visos adsorbcinės vietos yra lygiavertės, vyksta taip: pirmiausia reaguoja adsorbuotas CO su adsorbuotu O_2 ir susidaro adsorbuotas CO_2. Šiame etape nusistovi greita pusiausvyra:





28 pav.

Antrasis žingsnis yra lėtas, tai CO_2 desorbcija:



4) Išveskite formulę, rodančią, kaip CO_2(g) susidarymo reakcijos greitis priklauso nuo minimų dujų dalinių slėgių?

Užuomina: Naudokite Langmiuro izotermą su reikiamu dujų skaičiumi:

$$\theta(i) = \frac{K_i \cdot p_i}{1 + \sum_j K_j \cdot p_j};$$ j: atitinkamos dujos.

210(T). Atominės masės nustatymas. Nežinomas elementas X reaguoja su vandeniliu sudarydamas junginių klasę, panašią į angliavandenilius. Reaguojant 5,000 g elemento X susidaro 5,628 g mišinio iš dviejų junginių, analogiškų metanui ir etanui. Jų molių santykis gautame mišinyje atitinkamai, - 2:1.

1) Pasinaudodami duota informacija apskaičiuokite elemento X molinę masę. Parašykite tikrąjį X simbolį bei nubraižykite trimatę susidarančių abiejų junginių sandarą.

Istoriškai įdomus kitas, sudėtingesnis atvejis. Mineralas Argyroditas yra stechiometrinis junginys, kuriame yra sidabro (oksidacijos laipsnis +1), sieros (oksidacijos laipsnis -2) ir nežinomo elemento Y (oksidacijos laipsnis +4). Sidabro ir elemento Y masių santykis Argyrodito minerale yra m(Ag): m(Y) = 11.88: 1. Elementas Y sudaro raudonai rudą sulfidą, kuriame Y oksidacijos laipsnis +2, ir baltą sulfidą, kuriame Y oksidacijos laipsnis +4. Raudonai rudas žemesnysis sulfidas gaunamas jam sublimuojantis iš Argyrodito, kaitinamo vandenilio sraute. Kiti šios reakcijos produktai yra Ag_2S ir H_2S. Kad visiškai sureaguotų 10,0 g Argyrodito, reikia 0,295 l vandenilio, tūris išmatuotas esant 400 K ir 100 kPa.

2) Iš šios informacijos nustatykite Y molinę masę. Parašykite šio elemento simbolį ir Argyrodito empirinę formulę.

Atominė masė susijusi su spektrinėmis savybėmis. IR spektro vibracinis dažnis $\tilde{\nu}$ išreikštas banginiu skaičiumi. Hooke'o dėsnis (atkreipkite dėmesį į matavimo vienetus) :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} ,$$

čia:

$\tilde{\nu}$ – cheminį ryšį atitinkantis vibracinis dažnis, išreikštas banginiu skaičiumi (cm^{-1});

c – šviesos greitis;

k – jėgos konstanta, apibūdinanti ryšio tvirtumą ($N\ m^{-1} = kg\ s^{-2}$);

μ – redukuota masė. AB_4 tipo junginiui ji lygi $\mu = \frac{3m(A)m(B)}{3m(A)+4m(B)}$;

m(A), m(B) dviejų sujungtų atomų masės.

C-H ryšio vibracinis dažnis metane yra 3030,00 cm^{-1}. Nežinomas elementas Z sudaro į metaną panašų junginį, kurio ryšio vibracinis dažnis yra 2938,45 cm^{-1}. C-H ryšio entalpija metane yra 438,4 kJ mol^{-1}. Elementas Z sudaro į metaną panašų junginį, kuriame Z-H ryšio entalpija yra 450,2 kJ mol^{-1}.

3) Taikydami Hooke'o dėsnį apskaičiuokite C-H ryšio jėgos konstantą k. Nustatykite Z-H ryšio jėgos konstantą k, jeigu žinoma, kad jėgos konstanta tiesiškai proporcinga ryšio entalpijai.

Iš gautos informacijos apskaičiuokite elemento Z atominę masę.

Parašykite elemento Z cheminį simbolį.

211(T). Koloidai. Hibridinės nanodalelės, kurios sudarytos iš organinių ir neorganinių medžiagų, turi ypatingų savybių.

(Visoje šioje užduotyje T = 298,15 K).

A tirpalas: $CaCl_2$ vandeninis tirpalas, tirpinio koncentracija 1,780 g l^{-1}.

B tirpalas: Na_2CO_3 vandeninis tirpalas, tirpinio koncentracija 1,700 g l^{-1}.

$pK_{a1}(H_2CO_3) = 6{,}37$ $pK_{a2}(HCO_3^-) = 10{,}33$

1) Apskaičiuokite B tirpalo pH, priimtinai supaprastindami.

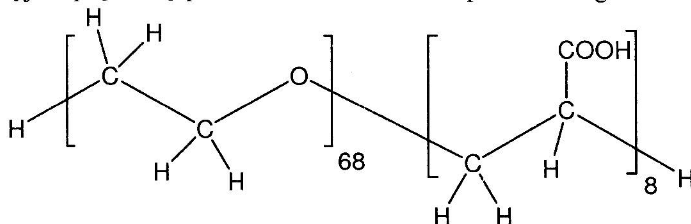
Sumaišius 100 ml A tirpalo ir 100 ml B tirpalo gaunamas tirpalas C, kurio pH yra 10. Šiame tirpale susidarė nuosėdų. Tirpumo sandaugos:

$K_{sp}(Ca(OH)_2) = 6{,}46 \cdot 10^{-6}$ mol^3 L^{-3};

$K_{sp}(CaCO_3) = 3.31 \cdot 10^{-9}$ mol^2 L^{-2}.

2) Skaičiavimais įrodykite, ar susidariusios nuosėdos gali būti $Ca(OH)_2$, ar jos gali būti $CaCO_3$.

Kito eksperimento metu paruošta nauja tokios pačios koncentracijos tirpalo A 100 ml porcija. Tačiau ji papildomai turi 2 g kopolimero, sudaryto iš dviejų vandenyje tirpių blokų: polietileno oksido bloko ir poliakrilo rūgšties bloko:



Su polimeru nevyksta jokių cheminių reakcijų (išskyrus protonų atskėlimą), tačiau jo buvimas tirpale pakeičia reakcijos rezultatą. Vėl sumaišius du tirpalus (A+B) nesusidaro jokių nuosėdų. Susidaro mažytės kalcio karbonato dalelės, prie kurių paviršiaus prilimpa polimero grandinės. Polimeru aplipusios dalelės nebegali stambėti, todėl tirpale lieka hibridinės dalelės.

3) Atsakymų lape esančioje formulėje apveskite tą polimero bloką, kuriuo polimeras klijuojasi prie augančio kalcio karbonato kristalo.

Norint ištirti susidariusias hibridines daleles, jos tam tikru būdu buvo išskirtos iš pradinio tirpalo ir perkeltos į 50 ml vandeninio NaOH tirpalo ($c(NaOH) = 0{,}19$ mol l^{-1}). Gautas mišinys dar praskiestas 200 ml vandens. Laikykite, kad naujame tirpale yra hibridinių dalelelių, tačiau nėra laisvų nei kalcio, nei karbonato jonų. Visos rūgštinės grupės dalyvauja rūgštinėje - bazinėje pusiausvyroje.

Naujojo tirpalo pH yra 12,30.

- Elektroninės mikroskopijos būdu galima pamatyti tik neorganines daleles, tačiau organikos (polimero) nematyti. Nustatyta, kad susidarė sferinės dalelės, kurių skersmuo 100 nm.

- Išmatuota hibridinių dalelių molinė masė (neorganinės ir organinės dalies kartu): $M = 8{,}01 \cdot 10^8$ g mol^{-1}
- Kiekvienos dalelės krūvis yra Z = - 800 (santykiniais krūvio vienetais).

(pK_a(COOH, kopolimero sudėtyje) = 4.88)

4) Prieš sumaišant tirpale buvo 2 g kopolimero. Kiek gramų jo pateko į hibridinių dalelių sudėtį?

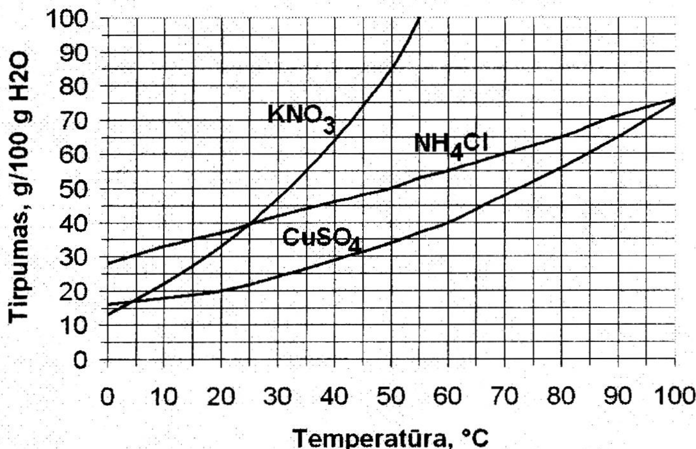
Apskaičiuokite, kuri kalcio karbonato atmaina susidarė.

15 lentelė

Atmaina	Tankis
Kalcitas	2,71 g cm^{-3}
Vateritas	2,54 g cm^{-3}
Aragonitas	2,95 g cm^{-3}

212(L). Parašykite lygtis procesų, kurie vyksta prie katodo ir prie anodo elektrolizuojant vandeninį NaOH tirpalą (elektrodai inertiniai). Kiek laiko 1,50 A srove reikia elektrolizuoti 150 g 5,00% NaOH tirpalą, kad susidarytų 0,75 mol vandenilio? Kokia bus NaOH procentinė koncentracija (masės dalis) baigus elektrolizuoti tirpalą. Vieno molio elektronų krūvis lygus 96500 C. Pratekėjęs krūvis Q yra Q=I×t.

213(L). 29 pav. pavaizduota trijų medžiagų tirpumo priklausomybė nuo temperatūros. Tirpumas išreikštas gramais bevandenės medžiagos 100 g vandens. Visus atsakymus pagrįskite skaičiavimais. Atsakymus apvalinkite iki artimiausio sveikojo skaičiaus.



29 pav. Trijų medžiagų tirpumo priklausomybę nuo temperatūros

1) 40 °C temperatūroje 100 g vandens ištirpinta 50 g KNO_3. Kiek gramų KNO_3 reikia papildomai įdėti, norint gauti sotųjį (40 °C) tirpalą?

2) Apskaičiuokite KNO_3 procentinę koncentraciją (masės dalį) 40 °C temperatūros sočiajame tirpale.

3) 85 °C temperatūroje 680 g vandens ištirpinta 376 g NH_4Cl. Iki kokios temperatūros reikia ataušinti tirpalą, kad jis taptų sočiuoju? Kiek gramų NH_4Cl susikristalizuos ataušinus tirpalą iki 10 °C?

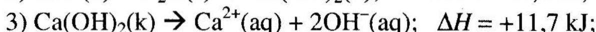
4) Kiek gramų kristalohidračio $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ galima ištirpinti 100 g 40°C temperatūros vandens?

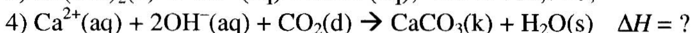
5) Ar pakaks 150 g 30 °C temperatūros vandens 55 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ištirpinti?

214(L). Laboratorijoje buvo tiriami keturi procesai:


1) $CaCO_3(k) \rightarrow CaO(k) + CO_2(d)$; $\Delta H = +178{,}1$ kJ;


2) $CaO(k) + H_2O(s) \rightarrow Ca(OH)_2(k)$; $\Delta H = -64{,}8$ kJ;


3) $Ca(OH)_2(k) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$; $\Delta H = +11{,}7$ kJ;


4) $Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + CO_2(d) \rightarrow CaCO_3(k) + H_2O(s)$ $\Delta H = ?$

1) Vykstant 1) reakcijai šiluma išskiriama ar sunaudojama?

2) Kiek šilumos išsiskirs arba bus sunaudota suskaidžius 15 g kalcio karbonato $CaCO_3$?

3) Apskaičiuokite 4) reakcijos ΔH.

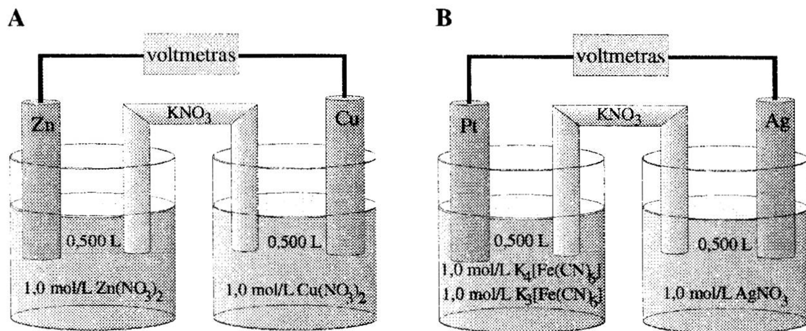
215(L). 30 pav. Matote dviejų galvaninių elementų **A** ir **B** sandaros schemas. Visi matavimai atliekami 25 °C temperatūroje. Standartiniai elektrodų potencialai (kai reaguojančių jonų koncentracija 1,0 mol/l) yra:

$E^o(Zn^{2+}|Zn) = -0{,}763$ V;

$E^o(Ag^+|Ag) = 0{,}800$ V;

$E^o(Cu^{2+}|Cu) = 0{,}340$ V;

$E^o(Fe(CN)_6^{3-}|Fe(CN)_6^{4-}) = 0{,}337$ V.



30 pav. Dviejų galvaninių elementų **A** ir **B** sandaros schemos

1) Parašykite prie kiekvieno elektrodo vykstančio proceso dalinę lygtį bei kiekvieno galvaninio elemento suminę lygtį.

2) Tarp kurio galvaninio elemento elektrodų potencialų skirtumas bus didesnis?

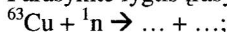
3) Kaip ir kiek pasikeis galvaninio elemento B elektrodų masės, jei jo elektrodai bus sujungti trumpai ir dvi valandas grandine tekės 0,500 A stiprio elektros srovė?

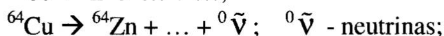
4) Koks bus galvaninio elemento B elektrodų potencialų skirtumas baigus 3 dalyje aprašytą eksperimentą (matuojama, kai nusistovi 25°C tirpalų temperatūra)?

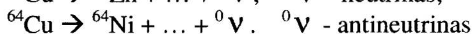
5) Kokios elektrocheminės reakcijos vyktų kiekviename galvaniniame elemente, jei abiejų galvaninių elementų elektrodus sujungtume tarpusavyje: anodą su anodu, katodą su katodu?

216(B). Bombarduojant neutronais ^{63}Cu gaunamas radioaktyvusis ^{64}Cu, kurio pusėjimo trukmė (pusamžis) 12,700 h. Skylant ^{64}Cu susidaro ^{64}Zn (61,0%) ir ^{64}Ni (39%).

16 Parašykite lygtis įrašydami praleistas daleles:


$^{63}\mathrm{Cu} + {}^{1}\mathrm{n} \rightarrow \ldots + \ldots;$

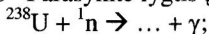

$^{64}\mathrm{Cu} \rightarrow {}^{64}\mathrm{Zn} + \ldots + {}^{0}\tilde{\nu}$; $^{0}\tilde{\nu}$ - neutrinas;

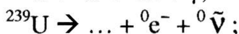

$^{64}\mathrm{Cu} \rightarrow {}^{64}\mathrm{Ni} + \ldots + {}^{0}\nu$. $^{0}\nu$ - antineutrinas

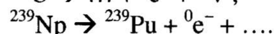
2) Apskaičiuokite izotopų a) ^{64}Cu; b) ^{64}Ni; c) ^{64}Zn kiekį procentais (skaičiuokite nuo pradinio ^{64}Cu atomų skaičiaus) praėjus 25,4 valandos nuo ^{64}Cu mėginio skilimo pradžios.

Bombarduojant neutronais ^{238}U gaunamas radioaktyvusis ^{239}U. Vykstant nuosekliems ^{239}U skilimams pradeda kauptis ^{239}Pu. Tarpinis ^{239}U skilimo produktas yra ^{239}Np. Izotopų ^{239}Np ir ^{239}U pusėjimo trukmės, atitinkamai, yra 2,355 paros ir 23,5 min. Plutonio izotopas, palyginti su ^{239}Np ir ^{239}U gali būti laikomas stabiliu.

16 Parašykite lygtis įrašydami praleistas daleles:


$^{238}\mathrm{U} + {}^{1}\mathrm{n} \rightarrow \ldots + \gamma;$


$^{239}\mathrm{U} \rightarrow \ldots + {}^{0}\mathrm{e}^{-} + {}^{0}\tilde{\nu}$;


$^{239}\mathrm{Np} \rightarrow {}^{239}\mathrm{Pu} + {}^{0}\mathrm{e}^{-} + \ldots.$

Norint pasigaminti ^{239}Pu, pirmiausia buvo susintetintas radiochemiškai grynas ^{239}U.

4) Apskaičiuokite laiką (t_{max}) kada mėginyje bus maksimalus ^{239}Np kiekis.

5) Apskaičiuokite izotopų a) ^{239}U; b) ^{239}Np; c) ^{239}Pu kiekį procentais (skaičiuokite nuo pradinio ^{239}U atomų skaičiaus, praėjus 170 min. Nuo skilimų pradžios.

Lygtis:

$$N\left({}^{239}\mathrm{Np}\right) = N\left({}^{239}\mathrm{U}\right)_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right),$$

šios lygties išvestinė

$$\frac{dN\left({}^{239}\mathrm{Np}\right)}{dt} = N\left({}^{239}\mathrm{U}\right)_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}\right).$$

217(B). Uždaras V_1 = 10,00 l tūrio konteineris su be galo elastingomis sienelėmis buvo pripildytas T_0 = 273,16 K temperatūros vandens, kai išorinis slėgis yra 1,000 bar. Su šiuo konteineriu vienas po kito buvo atlikti tokie procesai:

1 etapas. Nekeičiant temperatūros vanduo buvo užšaldytas, todėl konteinerio tūris padidėjo.

2 etapas. Išorinis slėgis buvo sumažintas iki 0,900 bar. Ledas buvo ištirpintas, o vanduo įkaitintas iki virimo temperatūros, užvirintas ir išgarintas. Gautų garų tūris V_2.

3 etapas. Garai buvo adiabatiškai suslėgti iki galutinio tūrio V_3 = 10,00 m^3.

4 etapas. Galiausiai dujos buvo grįžtamai ir izotermiškai suslėgtos iki galutinio tūrio V_4 = 5,00 m^3.

Užpildykite tuščius lentelės langelius. Parašykite sprendimus, kaip nustatėte ką į juos įrašyti.

16 lentelė

Pagal susitarimą, termodinaminis plėtimosi darbas yra neigiamas.

	Temperatura T, K	Tūris V, m^3	Termodinaminis plėtimosi darbas w, J
1 etapas	273,16	0,01000	
2 etapas			
3 etapas		10,00	
4 etapas	456,21	5,00	

Vandens ir ledo tankis 0 °C temperatūroje, atitinkamai, yra 0,9987 g/ml ir 0,917 g/ml. Vandens virimo temperatūra 100,00°C (kai slėgis 101325 Pa). Vandens garavimo entalpija yra 40,655 kJ/mol. Vandens garų šiluminių talpų santykis χ yra 1,329 ($\chi = C_p/C_V$).

Svarbios lygtys:

Clausius - Clayperon lygtis: $\ln\frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$,

Termodinaminio plėtimosi darbo skaičiavimo lygtys:

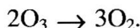
$$w = \frac{nR(T' - T)}{\chi - 1},$$

$$w = -p(V' - V),$$

$$w = -nRT\ln\frac{V'}{V},$$

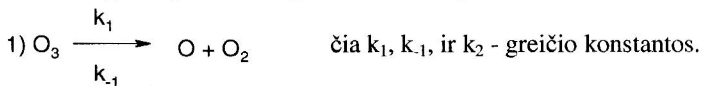
adiabatiniam suslėgimui: $\frac{T'}{T} = \left(\frac{V}{V'}\right)^{(\chi-1)}$.

218(T). Ozonas (O_3) – deguonies alotropinė atmaina. Jo yra stratosferoje. Čia jis sulaiko ultravioletinius spindulius. Sugerdamas ultravioletinius spindulius ozonas virsta dideguonies molekule. Suminė ozono skilimo reakcijos lygtis:



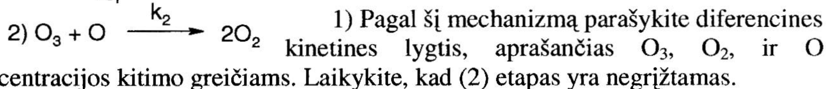
$$2O_3 \rightarrow 3O_2.$$

Vienas iš galimų šios reakcijos mechanizmų:



$$1)\ O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O + O_2$$

čia k_1, k_{-1}, ir k_2 - greičio konstantos.

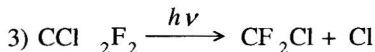


$$2)\ O_3 + O \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

1) Pagal šį mechanizmą parašykite diferencines kinetines lygtis, aprašančias O_3, O_2, ir O koncentracijos kitimo greičiams. Laikykite, kad (2) etapas yra negrįžtamas.

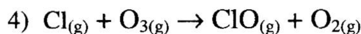
2) Kad būtų lengviau spręsti, stengiamasi supaprastinti diferencines kinetines lygtis. Vienas iš galimų supaprastinamų – padaryti prielaidą, kad O atomų koncentracija labai greitai pasiekia pusiausvyrąją reikšmę. Tokiu atveju greitį lemia tik antroji stadija, o deguonies atomų koncentracija gali būti išreiškiama per 1) stadijos pusiausvyros konstantą. Laikydamiesi šių supaprastinimų parašykite kinetinę lygtį, parodančią O_3 koncentracijos kitimo greitį kaip funkciją nuo O_2 ir O_3 koncentracijos.

3) Kitas dažnai taikomas supaprastinamas vadinamas stacionarių koncentracijų supaprastinimu. Nagrinėjama būsena, kai nusistovi nekintanti, tačiau ne pusiausvyroji deguonies atomų koncentracija. Tokiu atveju d[O]/dt = 0. Įrodykite, kad tokiu atveju teisinga diferencinė kinetinė lygtis yra:



$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]+k_2[O_3]}.$$

Ozono skaidymo ($2O_3 \rightarrow 3O_2$) procesą katalizuoja freonai. Pavyzdžiui, kai CCl_2F_2 (Freon-12) patenka į viršutinius atmosferos sluoksnius, vyksta CCl_2F_2 fotolizė ultravioletiniais spinduliais, susidaro Cl atomai:



$$3)\ CCl_2F_2 \xrightarrow{h\nu} CF_2Cl + Cl$$

4) Chloro atomai yra ozono skaidymo reakcijos katalizatorius. Manoma, kad šiuo atveju ozono skaidymas yra dviejų stadijų procesas. Pirmasis – lėtas procesas, kurį katalizuoja Cl atomai, yra:

$$4)\ Cl_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow ClO_{(g)} + O_{2(g)}$$

Parašykite reakcijos lygtį, parodančią, kokia galėtų būti antroji nagrinėjamo mechanizmo stadija.

5) Cl katalizuojamos ozono skaidymo reakcijos aktyvacijos energija yra 2,1kJ/mol, o šios reakcijos aktyvacijos energija, nesant katalizatoriaus, yra 14,0kJ/mol. Apskaičiuokite, koks yra katalizuojamos reakcijos greičio kronstantos santykis su nekatalizuojamos reakcijos greičio konstanta 25 ^{o}C temperatūroje. Laikykite, kad abiem atvejais susidūrimų dažnis yra vienodas.

219(T). Daugelis baltymų tirpale būna susuktos, natyvios (N - native) ir išsuktos (U - unfolded) formos. Vykstant terminei arba cheminei denatūracijai, jokių tarpinių patvarių formų nesusidaro. Pusiausvyra nusistovi tarp natyvios ir išsuktos formos. Šią pusiausvyrą galima užrašyti paprasta lygtimi:



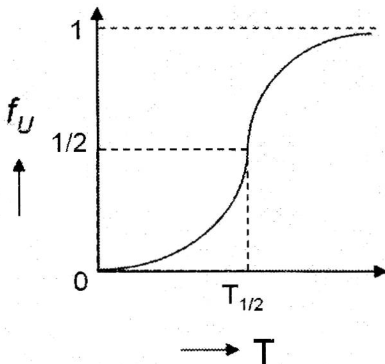
N ir U atitinkamai reiškia natyvią (susuktą) ir išsuktą formas. K(T) yra pusiausvyros konstanta esant absoliučiajai temperatūrai T.

1) Parašykite skaičių pusiausvyros konstantos, jeigu pusiausvyros sąlygomis abi formos – natyvi ir denatūruota – yra vienodos koncentracijos?

2) Koks nagrinėjamo proceso standartinės Gibso energijos pokytis ($\Delta G°(T)$) tuo atveju, kai pusiausvyros sąlygomis abi formos – natyvi ir denatūruota – yra vienodos koncentracijos? Parašykite skaičių ir SI matavimo vienetus.

3) Pažymėkime pusiausvirąsias N ir U koncentracijas tirpale atitinkamai $(C_N)_{eq}$ ir $(C_U)_{eq}$, o bendrą baltymo koncentraciją - C. Denatūruotos formos dalį tirpale pusiausvyros sąlygomis pažymėkime $f_U = (C_U)_{eq}/C$. Išveskite lygtį, parodančią, kaip dalis f_U priklauso nuo nagrinėjamo proceso pusiausvyros konstantos K. Išvedimą aiškiai parašykite atsakymų lape.

Didinant tirpalo temperatūrą denatūruoto baltymo dalis didėja, kaip parodyta 31 pav.



31 pav. Denatūruoto baltymo (f_U) priklausomybė nuo tirpalo temperatūros

Denatūracijos kreivės vidurio taškas atitinka temperatūrą $T = T_{½}$. Pasiekus šį tašką $f_U = ½$. Temperatūra $T_{½}$ dar vadinama denatūracijos temperatūra. Kai temperatūra didesnė už $T_{½}$, dalis f_U yra didesnė už 1/2, o kai temperatūra žemesnė už $T_{½}$, f_U yra mažiau už 1/2.

4) Koks yra $\Delta G°(T)$ ženklas žemesnėje už $T_{½}$ temperatūroje ir koks - aukštesnėje už $T_{½}$ temperatūroje. Rinkitės iš šių variantų:

a) Neigiamas tiek žemesnės, tiek aukštesnės už $T_{½}$ atveju.

b) Teigiamas tiek žemesnės, tiek aukštesnės už $T_{½}$ atveju.

c) Teigiamas žemiau už $T_{½}$ ir neigiamas aukščiau už $T_{½}$.

d) Neigiamas žemiau už $T_{½}$ ir teigiamas aukščiau už $T_{½}$.

5) Kaip kis standartinės Gibso energijos pokytis, jeigu, pradžioje turėdami $T_{½}$ temperatūros tirpalą, jo temperatūrą: (i) didinsime; (ii) mažinsime. Rinkitės iš šių variantų:

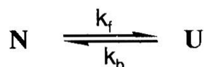
a) Abiem atvejais mažės.

b) Abiem atvejais didės.

c) Didės virš $T_{½}$, bet mažės žemyn nuo $T_{½}$.

d) Mažės virš $T_{½}$, bet didės žemyn nuo $T_{½}$.

Svarbu tyrinėti baltymų susisukimo ir išsisukimo kinetiką. Perrašykime grįžtamąją reakciją taip:



Čia: k_f ir k_b, atitinkamai, - tiesioginės ir atvirkštinės reakcijos greičio konstanta. Sakykime, kad ir tiesioginė, ir atvirkštinė reakcija yra elementarioji pirmojo laipsnio reakcija.

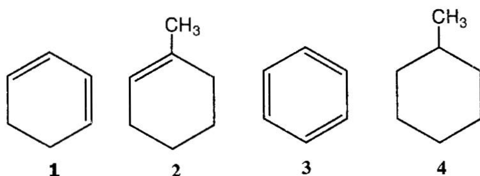
6) Parašykite aritmetinę išraišką, parodančią, kaip šios baltymo susisukimo bei išsisukimo reakcijos pusiausvyros konstanta susijusi su greičių konstantomis k_f ir k_b.

7) Sudarykite diferencinę kinetinę lygtį dC_U/dt kaip funkciją nuo greičių konstantų ir koncentracijų C_U bei $(C_U)_{eq}$. Jokių kitų dydžių lygtyje neturi likti.

Organinės chemijos užduotys

220(L). Parašykite molekulės, kurios formulė CH_2CCH_2, pilną struktūrinę formulę. Parašykite, kokia kiekvieno anglies atomo hibridizacija šioje molekulėje, pavaizduokite hibridines orbitales ir molekulės geometrinę formą.

221(L). Parašykite reakcijų lygtis, kurios gali vykti junginiams 1 - 4 reaguojant su:



1) 1 mol HBr ir pavaizduokite, kokie stereoizomerai gali susidaryti; koks junginys ir kodėl būtent šis susidarys *2* junginio reakcijoje su HBr, nurodykite chiralinius centrus, jei jų yra reakcijos produktuose;

2) HNO_3 ir H_2SO_4 mišiniu;

3) $KMnO_4$ tirpalu;

4) vandeniu, esant rūgšties.

Kuriam junginiui visiškai suhidrinti reikės daugiausia molių vandenilio ?

222(L). Chlorfenoliai yra labai toksiški junginiai. Pavaizduokite visus galimus dichlorfenolių struktūrinius izomerus. Tuo tarpu 2,4-dichlorfenolio ir etano (acto) rūgšties darinys yra herbicidas. Pasiūlykite, kaip susintetinti šį herbicidą, jei pradiniai turimi organiniai junginiai yra fenolis ir etanolis. Pasiūlykite, kaip būtų galima utilizuoti chlorfenolius, kad jie neterštų aplinkos.

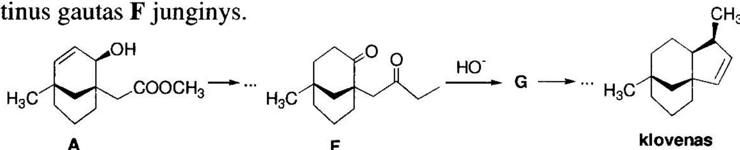
223(L). 22,4 g dviejų monokarboksirūgščių esterių mišinio buvo visiškai hidrolizuoti 112 ml 8% NaOH tirpalo (ρ=1,25 g/ml). 12,6 g tokio pat mišinio buvo hidrinti $LiAlH_4$ pertekliumi. Gautą mišinį paveikus dideliu bromo tirpalo praskiestame KOH pertekliumi ir pavirinus buvo gauta 56,93 g sunkaus gelsvo skysčio, kurio sudėtyje yra 94,86% bromo. Atskyrus šį skystį bei distiliavus nesureagavusią mišinio dalį, likusiame tirpale buvo aptiktas tik vienas junginys.

1) Remdamiesi pateiktais duomenimis, nustatykite mišinio kokybinę ir kiekybinę sudėtį. Ar uždavinio sąlygą tenkina tik vienas atsakymas?

2) Parašykite vieno iš galimų mišinių visų vykstančių reakcijų lygtis.

224(L). Klovenas yra gvazdikėlių sudėtyje esantis junginys, suteikiantis šiems prieskoniams būdingą kvapą. Kloveną galima susintetinti atlikus žemiau nurodytus kitimus. **A** junginį veikiant MnO_2 gaunamas **B** junginys ($C_{13}H_{18}O_3$). **B** paveikus mineraline rūgštimi ir reakcijos mišinį distiliuojant pašalinamas vienas reakcijos

produktas (kodėl reikia distiliuoti?) ir susidaro **C** junginys ($C_{12}H_{16}O_3$). **C** veikiant vandeniliu virš Pd gaunamas **D**, iš kurio, pridėjus 1,2-etandiolio rūgščioje, terpėje susidaro **E** ($C_{14}H_{22}O_4$). **E** eteryje sureagavus su $(CH_3CH_2)_2CuLi$ ir po to parūgštinus gautas **F** junginys.



Pridėjus šarmų iš **F** gaunamas **G** ($C_{14}H_{20}O$), iš kurio toliau per dvi stadijas gaunamas klovenas.

Parašykite kloveno gavimo iš **G** ir visas kitas vykusias reakcijų lygtis bei raidėmis paženklintų junginių struktūrines formules. Nustatykite, ar klovenas yra chiralinė molekulė, jei taip, pavaizduokite šio junginio erdvinę formulę ir nustatykite chiralinių atomų konfigūraciją.

225(L). Veikiant angliavandenilį chloro tirpalu tetrachlormetane tamsoje gauta 3,5 g dichlordarinio. Tokį patį angliavandenilio kiekį veikiant bromo tirpalu tetrachlormetane gauta 5,28 g dibromdarinio. Nustatykite angliavandenilio empirinę formulę, parašykite galimą molekulinę formulę ir jo pavadinimą pagal IUPAC nomenklatūrą. Pavaizduokite, kokie signalai bus stebimi angliavandenilio ^{1}H BMR spektre.

226(L). 1904 m. F.Knopas (F.Knoop) atliko keletą eksperimentų, siekdamas išaiškinti riebiųjų rūgščių apykaitos organizme mechanizmą, apie kurį iki tol buvo žinoma tiek, kad riebiosios rūgštys organizme skyla palaipsniui trumpėjant anglies atomų grandinei (degraduoja). Tyrimui jis panaudojo sintetinius riebiųjų rūgščių analogus, kurių bendra formulė $C_6H_5(CH_2)_nCOOH$ (čia $n \leq 5$). Paaiškėjo, kad organizme benzeno žiedas nekinta, galinis tirtųjų rūgščių fragmentas lieka nesuskaidytas ir pašalinamas iš organizmo su šlapimu. Jei tirtosios rūgšties molekulė turėjo nelyginį anglies atomų skaičių, šlapime buvo aptinkama hipūro rūgštis, jei lyginis – fenilacetūro rūgštis. Vėliau nustatyta, kad šie du junginiai susidaro kepenyse susijungus toksiškiems tiriamųjų rūgščių galiniams degradacijos produktams su glicinu NH_2CH_2COOH. Taip jie virsta netoksiškais junginiais. Kiti rūgščių skilimo produktai pasišalina iš organizmo kaip CO_2 ir H_2O. Parašykite hipūro ir fenilacetūro rūgščių struktūrines formules, jei jų sudėtis iš elementinės analizės duomenų tokia:

hipūro rūgštis C 60,34; H 5,03; N 7,82;

fenilacetūro rūgštis C 62,18; H 5,70; N 7,25.

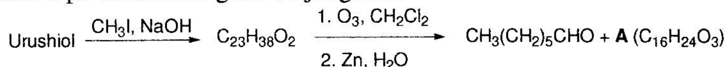
Parašykite šių rūgščių susidarymo reakcijos lygtis.

Remdamasis tyrimo rezultatais Knopas padarė dvi išvadas: pirma - riebiųjų rūgščių apykaitos organizme metu vyksta jų oksidacija, o ne dekarboksilinimas, kaip buvo manyta anksčiau, ir antra – (...). Kokia buvo antroji išvada?

227(L). Polimerizuojant 1,3-butadieną ir propennitrilą CH_2=CHCN gaunamas kopolimeras. Parašykite jo sutrumpintą struktūrinę formulę. Sudeginus kopolimero mėginį deguonyje, gautas azoto, deguonies ir anglies(IV) oksido mišinys, kuriame dujų santykiniai kiekiai (tūrių santykiu) $N_2:O_2=0,3$ ir $O_2:CO_2 = 0,385$. Apskaičiuokite kopolimero sudėtį.

228(L). Analizuojant organinio junginio hidratą gauti tokie rezultatai: sudeginus 0,662 g mėginio susidarė 0,352 g CO_2 ir 0,108 g vandens. Analizuojant kitą mėginį iš 0,139 g gauta 0,362 sidabro chlorido. Nustatykite ir parašykite junginio molekulinę formulę, jei jo molekulinė masė 165,4, ir jį kaitinant su vario(II) hidroksido tirpalu ant mėgintuvėlio sienelių susidaro raudonos spalvos nuosėdos.

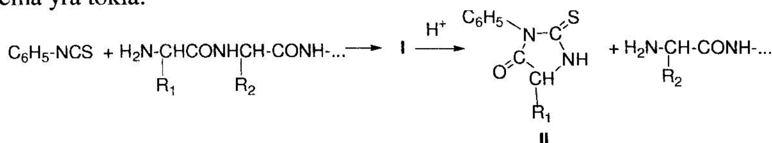
229(B). Urušiolis - tai iš gebenės ir nuodingojo ąžuolo išskiriamas junginys, kuris yra kenksmingas ir sukelia niežėjimą ar ašarojimą. Nustatykite urušiolio $C_{21}H_{34}O_2$ struktūrą naudomiesi žemiau pateikta informacija. Urušiolis buvo metilintas ir po ozonolizės gauti du junginiai:



Aldehido **A** sintezė atlikta tokiu būdu: pirmiausia veikiant metoksibenzeną rūkstančia sieros rūgštimi, o po to nitrinant koncentruota azoto rūgštimi esant sieros rūgšties gautas **B** junginys ($C_7H_7NSO_6$). Šildant **B** praskiestu vandeniniu rūgšties tirpalu susidarė **C** junginys ($C_7H_7NO_3$). **C** veikiamas Zn ir HCl mišiniu, po to pridedama $NaNO_2$ rūgštinėje terpėje ir tada pašildoma - gaunamas **D** junginys ($C_7H_8O_2$). **D** reakcija su CO_2 esant $KHCO_3$ vykdyta aukštame slėgyje (Kolbės reakcija) ir susidarė junginys **E** ($C_8H_8O_4$), kurį veikiant CH_3I esant NaOH, gautas junginys **F** ($C_9H_{10}O_4$). Redukuojant **F** $LiAlH_4$ ir po to švelniai oksiduojant MnO_2 susidarė **G** junginys ($C_9H_{10}O_3$). Junginio **G** Wittigo reakcijoje su $C_6H_5CH_2O(CH_2)_6CH=P(C_6H_5)_3$ gautas nesotusis junginys **H** ($C_{23}H_{30}O_3$). Hidrinant **H** vandeniliu virš Pd susidarė junginys **I** ($C_{16}H_{26}O_3$), kurį oksiduojant piridinchlorchromatu gautas **A** aldehidas.

Parašykite visas paminėtas **B – I** junginių ir urušiolio struktūrines formules.

230(B). Edmano reakcija yra svarbiausias būdas N - galinėms aminorūgštims nustatyti peptiduose ir baltymuose. Šis metodas remiasi nejonizuotos N - galinės aminorūgšties aminogrupės reakcija su fenilizotiocianatu. Susidaro prisijungimo produktas **I**, kuris švelniai rūgštinėmis sąlygomis sudaro ciklinį junginį **II** bei peptido ar baltymo molekulę sutrumpėjusią viena aminorūgštimi. Suminė reakcijos schema yra tokia:



Parašykite tarpinio junginio **I** struktūrinę formulę.

1) Parašykite ciklinio junginio **II,** susidariusio iš galinio glicino, struktūrinę formulę.

2) Pasiūlykite galimą **I** junginio virtimo galutiniu produktu mechanizmą.

3) Parašykite kitų, jums žinomų galinių aminorūgščių nustatymo metodus.

4) Bradikininas yra nonapeptidas, kurį išskiria kraujo plazmos globulinai. Tai labai efektyvi skausmą sukelianti, medžiaga. Įvykdžius visišką 1 mol bradikinino rūgštinę hidrolizę, gauta 3 mol Pro, 2 mol Arg, 2 mol Phe, taip pat Gly ir Ser (kiekvieno po 1 mol). Tiek N -, tiek ir C - gale bradikinino molekulėje yra arginino liekana (Arg). Daline šio nonapeptido hidrolize gaunamas dipeptidų ir tripeptidų mišinys:

Phe-Ser, Pro-Gly-Phe, Pro-Pro, Ser-Pro-Phe, Phe-Arg, Arg-Pro.

Nustatykite bradikinino aminorūgščių seką.

231(T). Imbiero (*Zingiber officinale*) šakniastiebiai gerai žinomi dėl savo vaistinių ir prieskoninių savybių. *Ajurvedoje* (tradicinė Indijos medicinos sistema), įvairūs imbiero mišiniai vartojami skrandžio, peršalimo ir kitoms ligoms gydyti. Keletas junginių lemia imbiero kvapą. Daugelis yra paprasti aromatiniai junginiai, turintys skirtingas šonines grandines. Trys iš jų - zingeronas, (+)[6] gingerolis (toliau bus vadinamas gingeroliu) ir šogaolis yra ypač svarbūs.

Zingeronas $C_{11}H_{14}O_3$;
Gingerolis $C_{17}H_{26}O_4$;
Šogaolis $C_{17}H_{24}O_3$.

1) Zingeronas reaguoja su $FeCl_3$ ir 2,4–DNP (2,4–dinitrofenilhidrazinu). Jis nereaguoja su Tolenso reagentu. Iš to seka, kad zingeronas turi tokias funkcines grupes (ženklu **X** pažymėkite teisingus atsakymus):

a) alkoholio hidroksilas;
b) aldehido karbonilas;
c) ketono karbonilas;
d) fenolio hidroksilas;
e) esterinė;
f) alkoksi;
g) nesočioji.

17 lentelėje pateikti Zingerono ^{1}H BMR spektro duomenys. Kita reikalinga informacija pateikta 18 lentelėje.

17 lentelė: Zingerono ^{1}H BMR spektro duomenys

Alkyl-H	0.9 - 1.5	$-C(=O)-CH(-)-C(=O)-$	3.4 - 3.6
$-C(=O)-CH<$	2.0 - 2.7	$>C=C<^H$	4.0 - 7.0
Ph—CH<	2.3 - 2.9	Ph—H	6.0 - 8.0
—O—CH<	3.3 - 3.9	Ar—OH	4.0 - 11.0

18 lentelė. Apytiksliai kai kurių protonų ^{1}H cheminiai poslinkiai (δ) ir sukinio–sukinio sąveikos konstantos (*J*).

Alkenai	*cis*	5 – 14 Hz (paprastai apie 6 – 8Hz)
	trans	11– 19 Hz (paprastai apie 14 – 16 Hz)

^{1}H Cheminiai poslinkiai (δ)   Sukinio - sukinio sąveikos konstantos (*J*)

Zingerono brominimo su bromo vandeniu metu gaunamas <u>tik vienas</u> monobromintas produktas. Zingerono IR spektras parodo, kad jo molekulėje yra silpnas tarpmolekulinis vandenilinis ryšys. Toks pat ryšys išlieka net ir po to, kai zingeronas yra redukuojamas Klemenseno redukcijos (Zn–Hg/HCl) reakcija.

2) Iš to, kas pasakyta, nustatykite:

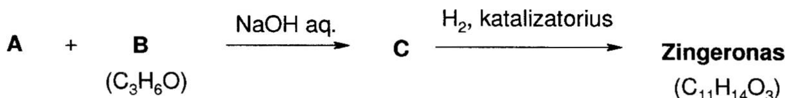
a) Zingerono šoninę grandinę;

b) kitus aromatinio žiedo pakaitus;

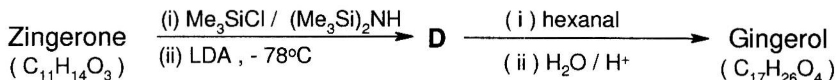
c) santykines pakaitų padėtis žiede.

3)Iš to, kas nustatyta, pateikite galimą zingerono struktūrą.

4) Užbaikite šią reakcijos schemą, kurios metu sintezuojamas zingeronas.



5) Zingeronas lengvai paverčiamas gingeroliu šia reakcijų seka:



Pastabos: 1) $Me_3SiCl/(Me_3Si)_2NH$ naudojamas –OH grupei paversti į $-OSiMe_3$; $-SiMe_3$ grupė gali būti pašalinta rūgštinės hidrolizės metu; 2) LDA yra ličio diizopropilamidas, stipri, didelės apimties nenukleofilinė bazė.

a) Nupieškite **D** struktūrą.

b) Nupieškite gingerolio struktūrą.

c) Užbaikite gingerolio *R*–enantiomero Fišerio projekciją

d) Aukščiau parašytos reakcijos metu (5), gaunama apie 2–3% kito gingerolio grandinės izomero (**E**). Pateikite labiausiai tikėtiną **E** struktūrą.

e) Ar **E** junginys susidarys kaip:

1) enantiomerų pora?

2) diastereomerų mišinys?

3) enantiomerų poros ir mezo izomero mišinys?

f) Gingerolis ($C_{17}H_{26}O_4$) šildomas su švelnia rūgštimi (tokia kaip $KHSO_4$) virsta šogaoliu ($C_{17}H_{24}O_3$). Nupieškite šogaolio struktūrą.

6) Turmarinas (*Curcuma longa)* yra gerai žinomas Indijos prieskonis. Jis taip pat dedamas į *Ajurvedos* medicinos vaistų mišinius. Kurkuminas ($C_{21}H_{20}O_6$), aktyvus turmarino ingredientas, yra struktūriškai susijęs su gingeroliu. Šiam junginiui būdinga keto-enoline tautomerija. Kurkuminas suteikia turmarinui geltoną spalvą, taip pat savitą skonį ir kvapą.

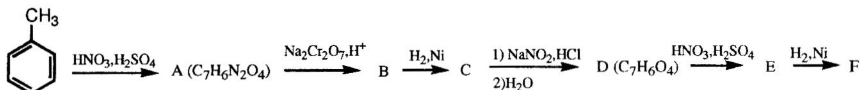
Kurkumino keto formos ^{1}H NMR spektre matyti aromatiniai signalai, panašūs į gingerolio. Spektre yra singletas ties δ 3,5 (2H) ir du dubletai (po 2H) regione δ 6–7, kurių J = 16 Hz. Jis lengvai sintezuojamas kondensuojant du molius **A** junginio su vienu moliu 2,4–pentandiono.

a) Nupieškite stereocheminę kurkumino struktūrą.

b) Nupieškite kurkumino enolinę formą.

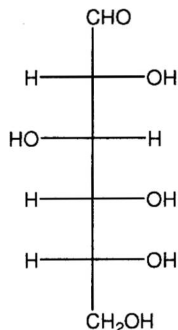
c) Kurkuminas yra geltonos spalvos, kadangi jis turi: (a) benzeno žiedą, (b) karbonilgrupę, (c) konjuguotus ryšius, (d) hidroksigrupę.

232(L). 5-amino-2,4-dihidroksibenzenkarboksirūgštis yra svarbus junginys vaistų gamyboje. Ją galima susintetinti iš tolueno. Įrašykite pateiktoje schemoje raidėmis A - F pažymėtus trūkstamus junginius.



Parašykite, kokie izomerai gali susidaryti junginio E atveju ir paaiškinkite, kodėl susidaro tik vienas.

233(L). Karbohidratai yra labai paplitę gamtoje junginiai ir dalyvauja žmogaus organizmo biologiniuose procesuose. Vienas labiausiai paplitusių junginių yra D - gliukozė, kurios projekcinė formulė čia pavaizduota.



1) Pavaizduokite gliukozės ciklines struktūras, kurios susidaro susijungus hidroksigrupei prie ketvirto ar penkto anglies atomų ir karbonilo grupėms.

2) Kokios formos erdvėje yra šešianaris ciklas? Pavaizduokite gliukozės konformacinę formulę.

3) Parašykite lygtis reakcijų, kuriomis galima įrodyti skirtingų funkcinių grupių buvimą gliukozės sudėtyje.

4) Ar yra gliukozės molekulėje chiralinių atomų? Jei taip, pažymėkite jų konfigūraciją.

5) Gliukozę kristalinant iš koncentruotų tirpalų, gaunami α-D-(+) - gliukopiranozės kristalai, kurių tirpalo poliarizuotos šviesos plokštumos sukimo kampas $[\alpha]_D = +\ 112^0$. Paaiškinkite, kodėl po kurio laiko sukimo kampas sumažėja iki $+\ 52^0$.

6) Redukuojant D - gliukozę $NaBH_4$ susidaro saldžioji medžiaga D-sorbitolis. Parašykite reakcijos lygtį. Ar gautasis junginys yra chiralinis? Tuo tarpu

redukuojant pentozę D-ribozę susidaręs polihidroksilis alkoholis nesuka poliarizuotos šviesos plokštumos. Paaiškinkite, kodėl.

7) Gliukozė yra saldi, nes sąveikauja su receptorių (baltymų) molekulėmis. Įrodyta, kad visos saldžiosios molekulės sąveikauja su tais pačiais receptoriais. Viena iš jų – aspartamas, saldesnis už cukrų 200 kartų. Koks fizikinis dydis galėtų apibūdinti saldumą ?

8) Pilnas aspartamo pavadinimas yra L-aspartil-L-fenilalaninometilo esteris (L-asparto rūgštis yra gamtinė amino rūgštis, kitaip 2-aminobutanodirūgštis). Parašykite aspartamo struktūrinę formulę. Kokiai junginių klasei jis priklauso? Ar aspartamas turi mitybinę vertę?

9) Tropiniuose vaisiuose yra ir saldžių baltymų, pavyzdžiui monelino. Kodėl monelinu pasaldinta karšta arbata nesaldi?

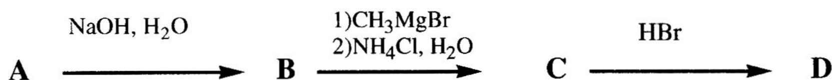
10) D-gliukozė inicijuoja insulino sekreciją. Kodėl jos neinicijuoja kitos saldžios medžiagos? Kur tai pritaikoma?

11) Insulino molekulę sudaro dvi sujungtos polipeptidinės grandinės A ir B, sudarytos iš 21 ir 30 aminorūgščių. Kokie ryšiai jungia šias grandines?

12) Amino rūgščių seka nustatoma atskeliant po 1 likutį nuo N-galo ir jį identifikuojant. Ką reikėtų padaryti prieš pradedant nustatyti amino rūgščių seką insulino molekulėje?

13) Insulino amino rūgščių seką koduoja vienas genas. Kiek ir kokio ilgio genų turėtų koduoti insuliną, ir dėl kokio mechanizmo jo užtenka vieno? Kokiais dviem būdais galima gauti insuliną laboratorijoje?

234(L). Dėstytojas studentui davė užduotį susintetinti junginį, kuris gamtoje turi labai paplitusį izopreno fragmentą. Remdamasis literatūros duomenimis, studentas nusprendė sintezę atlikti pagal tokią schemą:



1) Žinoma, kad **A** junginyje yra du heteroatomai (t.y. ne tik anglis ir vandenilis), kurių atominių masių santykis 5. Paveikus **A** junginį šarminiu jodo tirpalu iškrenta gelsvos nuosėdos. Nustatyta, kad abu heteroatomai junginyje **A** atskirti vienas nuo kito keturiais anglies atomais ir jo molekulinė masė lygi 165. Nupieškite **A** junginio struktūrinę formulę.

2) Reakcija **A** → **B** yra nukleofilinis vieno iš heteroatomų pakeitimas. Gautame junginyje yra tik vienas toks atomas. Nurodykite nukleofilinį reagentą šioje reakcijoje.

3) Dėstytojas, pažiūrėjęs į reakcijos schemą, nusprendė, kad pirmojoje stadijoje gali susidaryti du junginiai. Studentas gautąjį junginį vėl paveikė šarminiu jodo tirpalu ir, pastebėjęs gelsvas nuosėdas, įsitikino, kad gavo reikiamą junginį. Kokius du junginius dėstytojas turėjo omenyje? Kokia **B** junginio struktūra?

4) Nupieškite junginio **C** struktūrinę formulę. Ar šiam junginiui būdingas optinis aktyvumas?

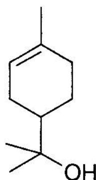
5) C → D reakcijoje taip pat vyksta nukleofilinis pakeitimas. Nustatyta, kad **D** junginys blukina bromo vandenį ir šarminį kalio permanganato tirpalą. Šiame junginyje yra vienas heteroatomas. Parašykite **D** junginio struktūrinę formulę. Koks rūgšties vaidmuo šioje reakcijoje? Pateikite šios stadijos mechanizmą.

6) Studentas nutarė patobulinti sintezę ir sugalvojo tokią reakcijos schemą:



Kaip manote, ar jam pavyko sintezė? Kodėl? Kokį **E** junginį studentas tikėjosi gauti?

235(B). Terpenai yra junginiai, kuriuose anglies atomų skeletas sudarytas iš izopreno (2-metil-1,3-butadieno) fragmentų, susijungus vienos molekulės pradžiai su kitos galu. Jie plačiai paplitę gamtoje ir suteikia būdingą kvapą daugeliui eterinių aliejų. Geraniolis ir nerolis yra terpenai. Šie junginiai yra pirminio alkoholio, turinčio du dvigubuosius ryšius molekulėje, stereoizomerai. Geraniolio yra geranio aliejuje, o nerolio - nerolio aliejuje. Esant rūgštims geraniolis ciklizuojasi į α-terpineolį, o nerolis ciklizuojasi dalyvauja žymiai greičiau.



alfa terpinoelis

1) Nupieškite geraniolio ir nerolio struktūrines formules ir parašykite jų IUPAC pavadinimus. Koks struktūros ypatumas nulemia, kad nerolis ciklizuojasi daug greičiau?

α-terpineolis dehidratuojasi susidarant terpinolenui, kurio aptinkama kiparisų aliejuje.

2) Kokia labiausiai tikėtina terpinoleno struktūra?

Esant rūgštims, terpinolenas izomerizuojasi ir susidaro trys izomeriniai monocikliniai dienai, vadinami terpinenais. Tarp jų daugiausia yra alfa-terpineno. Gamtoje jo aptinkama meirūno, kardamono ir kalendros aliejuose. Tik α terpinenas lengvai dalyvauja Diels - Alderio reakcijoje. Tuo tarpu veikiant vandenilio chlorido pertekliumi žemoje temperatūroje iš visų trijų terpinenų susidaro tas pats prisijungimo produktas.

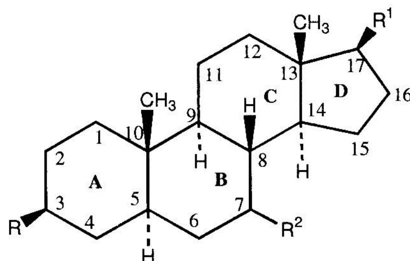
3) Nupieškite α terpineno struktūrinę formulę ir parašykite jo sisteminį pavadinimą.

4) Nupieškite Diels-Alderio reakcijos tarp α terpineno ir maleino rūgšties anhidrido (buteno dirūgšties anhidrido) produktą.

5) Pavaizduokite kitų dviejų terpinenų struktūrines formules.

6) Pavaizduokite pagrindinius terpinenų reakcijos su vandenilio chlorido pertekliumi reakcijos produktus. Pavaizduokite galimus jų stereoizomerus ir parašykite jų sisteminius pavadinimus.

236(B). Steroidai yra biologiniai reguliatoriai žmogaus organizme. Pavyzdžiui, jie reguliuoja lytinį vystymąsi ir vaisingumą. Tarp labiausiai paplitusių steroidų yra cholesterolis, kuris aptinkama praktiškai visose žmogaus ir gyvulių ląstelėse. Steroidai yra junginiai, kuriuose keturi kondensuoti žiedai sudaro tetraciklinę struktūrą, pateiktą žemiau. Žiedų sujungimas paprastai yra *trans*. Keturi žiedai žymimi A,B,C,D, anglies atomai šiuose junginiuose numeruojami būdingai tik steroidams. Daugelyje steroidų yra metilgrupės prie C10 ir C13 atomų bei deguonies atomas prie C3. Ryšiai, kuriais pakaitai prisijungę virš steroido molekulės plokštumos, žymimi juodžiau, tuo tarpu esantys kitoje plokštumos pusėje – taškinėmis linijomis.



1) Nupieškite aukščiau pateiktojo steroido struktūrinę formulę, nurodydami šešianarių ciklų konformaciją.

2) Pažymėkite šioje struktūroje chiralinius atomus.

3) Apskaičiuokite, kiek yra galimų šios molekulės diasteromerų.

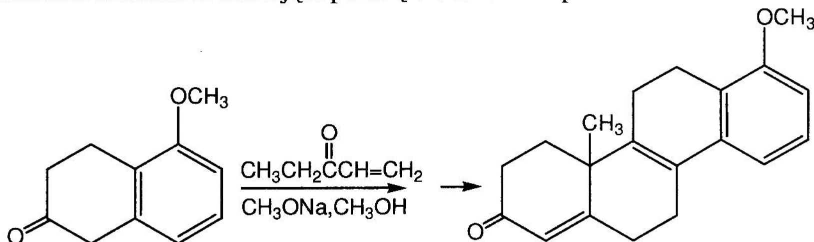
4) Cholesterolis yra steroidas, kuriame R=OH, R^1=$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$, R^2=H, ir yra dvigubasis ryšys tarp 5-ojo ir 6-ojo anglies atomų. Šis steroidas susijęs su kai kurioms kraujotakos ligomis, kadangi nusėda arterijose ir sukelia aterosklerozę bei kitas širdies ligas. Nupieškite cholesterolio struktūrinę formulę ir nurodykite chiralinių atomų konfigūraciją naudojant (R,S)-simbolius.

5) Cholesterolis žmogaus virškinimo trakte veikiant bakterijoms, virsta koprostanoliu. Iš pateiktų duomenų nustatykite koprostanolio struktūrą. Koprostanolį veikiant Cr(VI) reagentu susidaro junginys A (IR=1710 cm^{-1}; UV λ_{max} (ε)=281 (22). Veikiant cholesterolį H_2 virš Pt gaunamas B junginys, koprostanolio stereoizomeras. Veikiant B Cr(VI) reagentu gaunamas junginys C, kurio UV spektre mayti juosta labai panaši į junginio A – UV λ_{max} (ε)=258 (23), ir

pasirodo, kad jis yra A stereoizomeras. Atidžiai pridėjus Cr(VI) reagento į cholesterolį gaunamas D: UV λ_{max} (ε)=286 (109). D katališkai hidrinant virš Pt taip pat gaunamas C. Identifikuokite visus A-D junginius, nurodykite atomų, dalyvaujančių šiuose kitimuose, stereochemiją. Steroido skeleto struktūrą galite pavaizduoti jums patogiu būdu.

6) Iš cholesterolio organizme susidaro tulžies rūgštys. Tulžies rūgštys gaminasi kepenyse, iš jų patenka į dvylikapirštę žarną ir padeda emulsifikuoti bei pasisavinti riebalus, pavyzdžiui, cholio rūgštis (R=OH, R^1=$CH(CH_3)CH_2CH_2COOH$, R^2=OH). Šiai rūgščiai būdingas paviršiaus aktyvios medžiagos savybės. Parašykite cholio rūgšties formulę ir nubraižykite pavaizduokite micelių susidarymą iš cholio rūgšties vandens tirpale schemą.

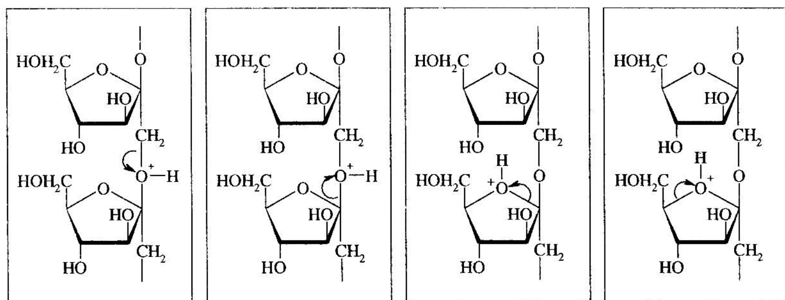
7) Steroidų sintezė laboratorijoje atliekama naudojant Robinsono aneliavimą. Tai yra reakcija tarp iš ketonų gautų enoliatų ir α,β nesočiųjų karbonilinių junginių su po to vykstančia aldoline kondensacija. Pasiūlykite žemiau pateikto steroido sintezės kelią iš nurodyto biciklinio ketono panaudodami vieną ar daugiau Robinsono aneliavimo reakcijų ir parinkę tinkamus komponentus:



8) Parašykite šios sintezės pirmosios stadijos mechanizmą.

237(T). Inulinas, kuris gaminamas iš cikorijos šaknų Belgijoje ir Olandijoje, naudojamas kaip maisto priedas ir turi teigiamos įtakos žarnyno florai. Jis taip pat yra fruktozės šaltinis, kuri 1,9 karto saldesnė nei cukrus ir naudojama manitolio, kurio yra kramtomosios gumos sudėtyje, gamybai. Inulinas yra sudarytas iš fruktozės grandžių linijinis polimeras, kurio viename gale yra gliukozė; jo Hawortho struktūrinė formulė pateikta piešinyje kairėje. Šioje užduotyje laikykite, kad inulinas sudarytas iš 10 fruktozės grandžių (n = 9).

1) Inuliną galima hidrolizuoti pridėjus H^+-katalizatoriaus. Kuris iš keturių žemiau pateiktų jų C-O ryšio skilimo kelių (**A**, **B**, **C** ar **D**) labiausiai tikėtinas?



A  B  C  D 

Pažymėkite teisingą skilimo mechanizmą labiausiai tikėtinai hidrolizei.

Hidrolizei naudojant izotopu pažymėtą vandenį, spektroskopiškai (BMR) galima nustatyti hidrolizės mechanizmą, kuris leidžia „matyti“ deuterį (^{2}H) ir deguonies izotopą ^{17}O.

2) Nustatykite, kuris žymėtasis vanduo geriausiai tinka šiam tikslui. Pažymėkite teisingą atsakymą.

a) ^2H_2O
b) $H_2{}^{17}O$
c) $^2H_2{}^{17}O$
d) Nė vienas iš jų.

Katalitiškai hidrinant gliukozę susidaro sorbitolis (**S**), tuo tarpu iš fruktozės (**F**) susidaro manitolis (**M**) ir sorbitolis (**S**).

3) Parašykite fruktozės (**F**), sorbitolio (**S**) ir manitolio (**M**) Fischerio projekcines formules.

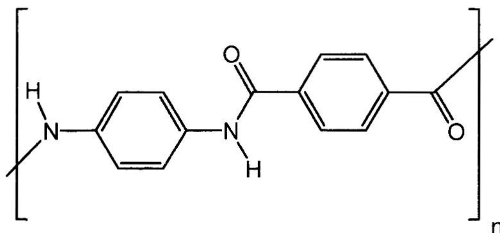
1,00 molis inulino pridėjus 2,00 kg vandens ir esant katalizatoriaus buvo tuo pačiu metu hidrolizuotas bei hidrintas prie 95 °C. Fruktozės hidrinimo selektyvumas į manitolį / sorbitolį yra 7 / 3.

4) Kiek susidarys molių manitolio ir sorbitolio?

Pasibaigus reakcijoms, katalizatoriai buvo atskirti, ir reakcijos mišinys atšaldytas iki 25 °C. **M** tirpumas 25 °C vandenyje yra 0,40 mol kg^{-1}, o **S** tirpumas yra toks didelis, jog jis neišsėda.

5) Apskaičiuokite, kiek molių **M** susikristalizuos.

238(T). Aromatiniai poliamidai (aramidai) yra labai tvirti, puikių savybių polimeriniai pluoštai, kurie naudojami kompozicinėse medžiagose, neperšaunamose liemenėse, kokybiškose slidėse, saugos šalmuose ir kt. Aramidas PPTA yra žinomas kaip Kevlar® (DuPont) bei Twaron® (Teijin) pavadinimais ir yra gaminamas šiaurės Olandijoje. PPTA grandinės susijungia į plokščios struktūris pluoštelius.



PPTA

1) Pavaizduokite šių grandžių struktūrą plokštumoje (pakanka trijų grandžių).

Polimerizuojant du monomerus ekvimoliniais kiekiais, gautos grandinės vidutinis ilgis yra $\overline{P}_n$, konversijos laipsnis p, kuris atitinka sureagavusių funkcinių grupių dalį, bendras grandinių skaičius yra N_t ir bendras pradinių monomerų kiekis yra U_0.

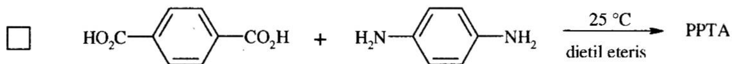
Laikykite, kad polimerizacijos pusiausvyrą galima parašyti taip:

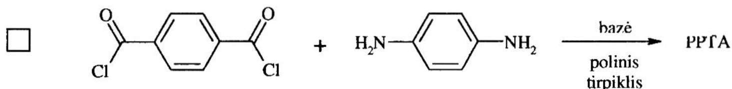


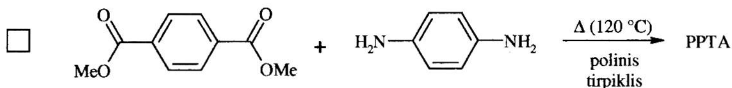
Čia: C atitinka $-CO_2H$ grupes, A atitinka $-NH_2$ grupes ir Am atitinka amido grupes.

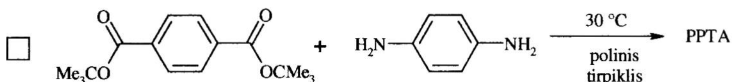
2) Apskaičiuokite konversijos laipsnį norint gauti grandines, kurių vidutinis ilgis yra 500.

3) Susintetinti PPTA galimi keliais būdais. Kurios iš šių reakcijų tinkamiausios? Pažymėkite teisingus atsakymus (-ą).







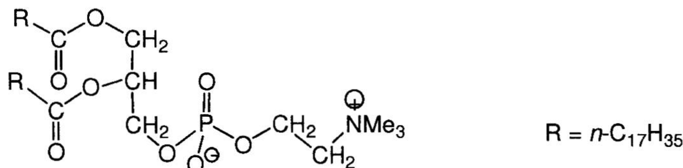


4) Kaitinant 4-aminobenzoinę (4-aminobenzenkarboksi) rūgštį galima gauti kito tipo aramidus.

a) Pavaizduokite šio aramido struktūrinę formulę (n = 4)

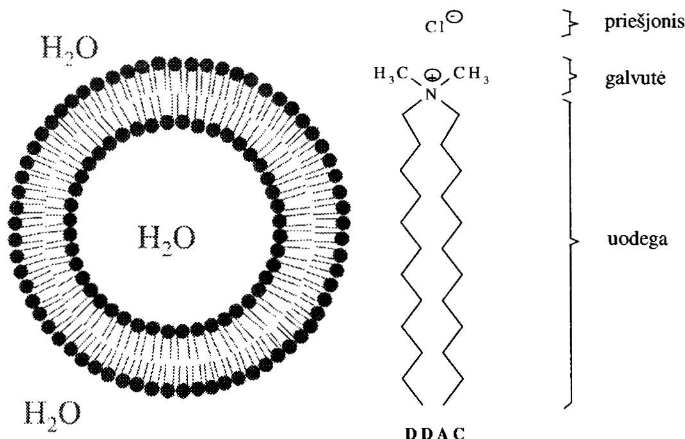
b) Apskaičiuokite grandinės ilgį pusiausvyros sąlygomis (reakcija vykdoma uždarame inde). Pusiausvyros konstanta yra $K = 576$.

239(T). Biologinių ląstelių membranos yra sudėtingi, funkciniai, nekovalentiškai susijungę molekuliniai dariniai, daugiausia susidedantys iš lipidų ir baltymų. Jų poveikis yra svarbus visiems gyvybiniams procesams. Jos skiria ląstelę nuo aplinkos ir nulemia apsikeitimą informacija tarp ląstelės vidaus ir aplinkos. Fosfolipidai yra vieni svarbiausių ląstelių membranų komponentų, Pavyzdžiu, **A** junginys:

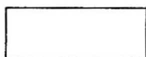


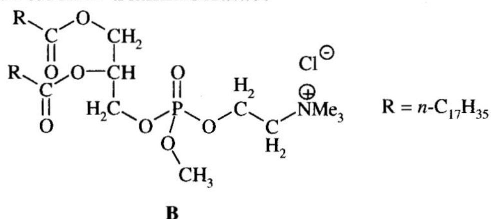
Disperguojant vandenyje (virš apatinės kritinės koncentracijos) **A** junginys sudaro uždaras bisluoksnes struktūras, vadinamas liposomomis, kurios naudojamos kaip modeliniai junginiai nagrinėjant struktūriškai daug sudėtingesnių ląstelių membranų chemiją. Liposomos yra globulės pavidalo dariniai, kurių polinės ar joninės galvutės sąveikauja su vandeniu ir kurių alkil uodegos išsidėsčiusios hidrofobiniame sluoksnyje. Į bisluoksnės struktūros vidų įeina vanduo.

Dvigubas uodegas turintys sintetiniai paviršiaus aktyvūs junginiai taip pat sudaro uždarus bisluoksninius darinius, panašius į liposomas, vadinamus vezikulėmis, pavyzdžiui, di-*n*-dodecildimetilamonio chloridas (**DDAC**).



1) a) Kiek stereoizomerų gali turėti **A** junginys?
b) Kiek stereoizomerų gali turėti **B** trialkilfosfatas?

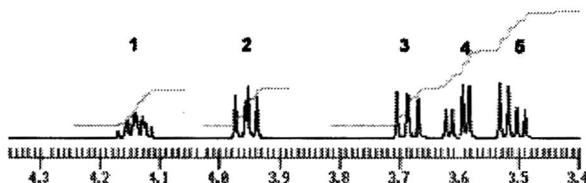


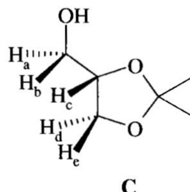


B

A junginį galima sintezuoti iš **C** junginio, kuris yra glicerolio acetonidas. **C** junginio ^{1}H BMR spektro fragmentas pateiktas žemiau.

2) Kuriuo skaičiumi pažymėtas signalas ^{1}H BMR spektre atitinka $\mathbf{H_c}$ protoną ?





C

Liposomos bisluoksnis gali būti apibūdinamas dydžiais V (angliavandenilio grandinės tūris), a_0 (fosfolipido galvučių optimalus skerspjūvio plotas jame) ir l_c (maksimalus galimas alkilgrupės grandinės ilgis). Iš n anglies atomų sudarytoms tiesioms alkilgrandims šiuos dydžius galima apskaičiuoti taip:

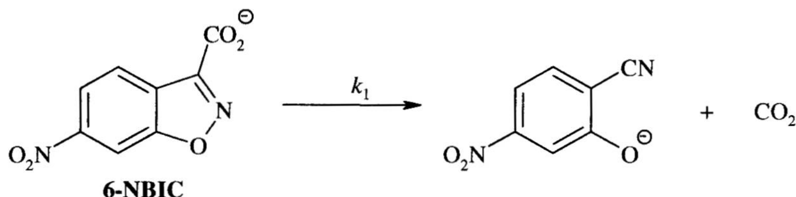
$V = (27.4 + 26.99\,n) \times 10^{-3}\ \text{nm}^3$

$l_c = (0.154 + 0.1265\,n)$ nm

Esant labai didelėms n reikšmėms, sąveika tarp uodegų viršija galvučių atostūmį.

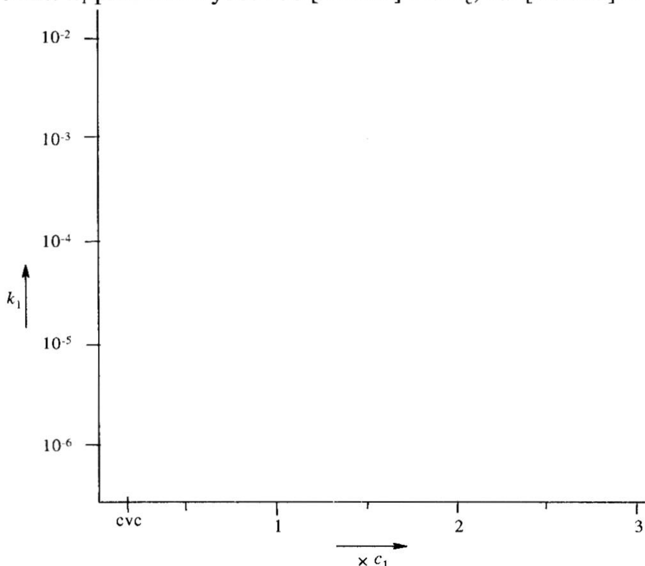
3) Apskaičiuokite minimalų galvučių skerspjūvio plotą esant labai didelėms n vertėms.

Vezikulės sudarytos iš **DDAC** (virš apatinės kritinės vezikulių koncentracijos, cvc) katalizuoja 6-nitro-benzizoksazolo-3-karboksilato (**6-NBIC**) monomolekulinį dekarboksilinimą:



Vandenyje 25 °C temperatūroje $k_1 = 3.1 \times 10^{-6}$ s^{-1}. Kai **DDAC** koncentracija pasiekia c_1, **6-NBIC** yra visiškai susijungęs su vezikulėmis, $k_1 = 2.1 \times 10^{-3}$ s^{-1}.

4) Nubrėžkite k_1 priklausomybės nuo [**DDAC**] kreivę, kai [**DDAC**] = 0→3 c_1.



5) Svarbiausia efektyvaus **6-NBIC** katalitinio dekarboksilinimo priežastis veikiant vezikulėms sudarytoms iš **DDAC** yra:

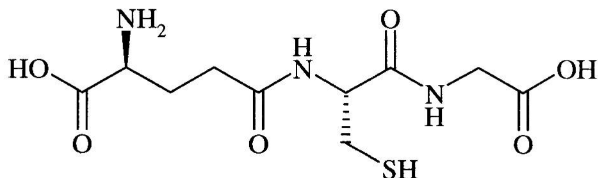
❑ Dekarboksilinimą katalizuoja Cl^- jonai, esantys vezikulių paviršiuje.

❑ Vezikulei sąveikaujant su 6-NBIC karboksilato grupė ypač lengvai netenka išorinio sluoksnio vandens.

❑ Stipriai surišamas CO_2 vezikulių viduje.

❑ Stipri organinės reakcijos produktų, palyginti su 6-NBIC, sąveika su vezikulėmis.

240(T). Glutationas, sutrumpintai žymimas GSH, yra nedidelis peptidas, esantis beveik visuose gyvūnų audiniuose. GSH atlieka svarbias biologines funkcijas, tokias kaip elektrofilinių cheminių medžiagų detoksikacija ir (organinių) peroksidų redukcija kraujuje. Elektrofilinis junginys negrįžtamai reaguoja su GSH, paprastai kepenyse, susidarant tarpiniam junginiui, kuris daugelio biokitimų metu virsta taip vadinamąja *merkapturo rūgštimi*, išskiriama su šlapimu. Oksidatoriai reaguoja su GSH, susijungiant jam į disulfidą GSSG, kuris dėl fermentų reduktazių vėl virsta į GSH. GSH/GSSG santykis daugumoje ląstelių yra ≥ 500.

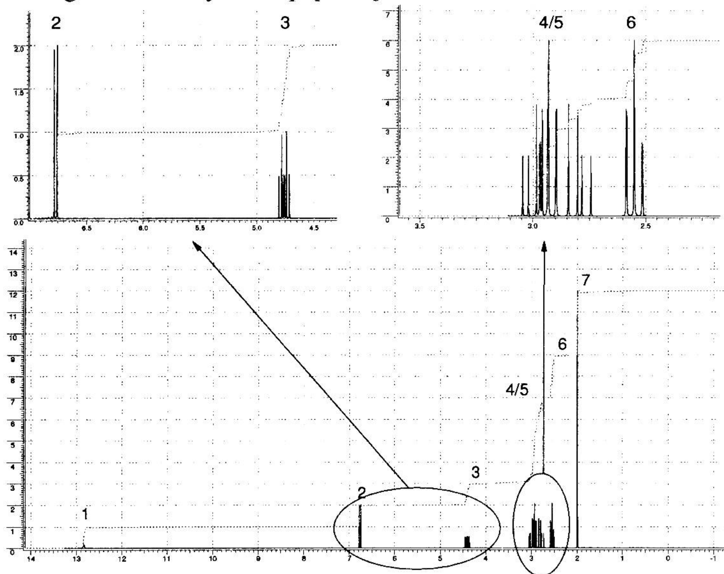


GSH

1) a) Kiek aminorūgščių liekanų yra GSH sudėtyje?

b) Nupieškite šių aminorūgščių struktūrines formules ir žvaigždute pažymėkite chiralinius centrus.

A merkapturo rūgšties, išskirtos iš šlapimo žmogaus, kuris įkvėpė akrilonitrilo ($H_2C{=}CH{-}CN$), molekulinė formulė $C_8H_{12}N_2O_3S$. **A** ^{1}H-BMR spektras $(CD_3)_2SO$ tirpale pavaizduotas 32 pav. Paveikus šį produktą D_2O, signalai ties δ 12,8 ir δ 6,8 išnyksta, o 3 signalo suskaidymas supaprastėja.



32 pav. Merkapturo rūgšties ^{1}H-BMR spektras $(CD_3)_2SO$ tirpale

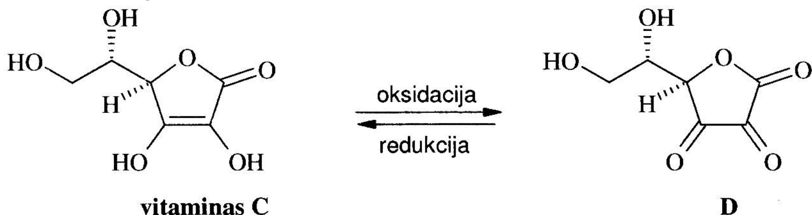
2) a) BMR spektre esantys signalai atitinka protonus šiose grupėse: CH, CH_2, CH_3, OH ir NH. Langeliuose nurodykite atitinkamas protonų signalų grupes 1-7:

Signalai	1	2	3	4/5	6	7
Protonai						

b) Kiek **A** junginyje yra anglies atomų, prie kurių nėra jokių protonų?

c) Pavaizduokite junginio **A** struktūrą.

Vitaminui C (askorbo rūgštis) reaguojant su oksidatoriais susidaro **D** dehidroaskorbo rūgštis.



3) Valgyti šviežius vaisius ir daržoves sveika, nes:

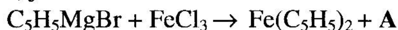
a) nes vitaminas C sudaro kompleksą su GSH;

b) nes vitaminas C reaguoja su elektrofiliniais junginiais;

c) nes vitaminas C pašalina oksidatorius ir užkerta kelią nepageidaujamam GSH susijungimui;

d) dėl įvairių priežasčių, bet nė viena iš jų nesusijusi su GSH.

241(L). 1951 m. buvo susintetintas ryškiai oranžinės spalvos naujos klasės organinis metalo junginys, kuriam būdingas neįprastas terminis stabilumas. Jis buvo pavadintas **ferocenu,** jo sintezės schema tokia:



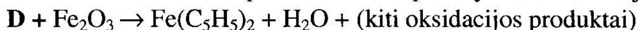
$$C_5H_5MgBr + FeCl_3 \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + \mathbf{A}$$

Šioje reakcijoje susidaręs kitas organinis junginys **A** susideda iš dviejų vienodų fragmentų. Sintezės pradinis tikslas buvo gauti **C** fulvaleną ($C_{10}H_8$), tačiau buvo gautas naujo tipo organinis metalo junginys. Fulvalenas buvo gautas vėliau kitu būdu:



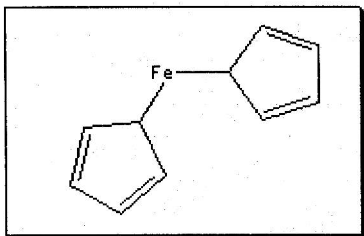
$$C_5H_5MgBr + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C} + H_2O.$$

Nedideli kiekiai feroceno buvo aptikti remontuojamos naftos perdirbimo gamyklos vamzdžiuose. Šiam faktui paaiškinti buvo pasiūlyta tokia reakcija:



$$\mathbf{D} + Fe_2O_3 \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + H_2O + \text{(kiti oksidacijos produktai)}$$

Remiantis šiais eksperimentiniais duomenimis buvo pasiūlyta tokia feroceno struktūrinė formulė:



33 pav.

Kadangi acilinant šį junginį etano rūgšties chloranhidridu buvo gautas tik vienas **E** junginys, buvo pasiūlyta kita feroceno struktūrinė formulė (**F**).

E junginį paveikus 1,2-etanditioliu gautas **G** junginys, kurį paveikus H_2, esant Renėjaus nikelio katalizatoriaus, buvo gautas **H** junginys, kurio sudėtis, elementinės analizės duomenimis, yra tokia: 26,16% Fe ir 6,54% H.

Metilinant **H** junginį CH_3Cl pridėjus $AlCl_3$ gauti trys izomerai **I**, **J**, **K**. Žinoma, kad pakaitai junginyje **J** yra vienas šalia kito, o **K** junginys nesuka poliarizuotos šviesos plokštumos.

Parašykite visų paminėtų reakcijų lygtis ir pavaizduokite (**A–K**) junginių struktūrines formules. Nustatykite, kurie iš šių junginių gali būti enantiomerai, pavaizduokite juos ir pasiūlykite jų atskyrimo būdą.

242(L). Moksliniuose tyrimuose plačiai taikomi radioaktyvieji izotopai. Jais galima pažymėti tiriamąsias molekules. Žymės skleidžiama radioaktyvioji spinduliuotė leidžia nustatyti mokslininkus dominančių molekulių judėjimą organizme, tirti cheminių reakcijų dėsningumus. Radioaktyvųjį skilimą galima parašyti lygtimi:

$$\ln (A_0/A_t) = (t/t_{1/2}) \ln 2,$$

čia: $t_{1/2}$ – pusėjimo trukmė, A_0 – pradinis radioaktyvumas, A_t – radioaktyvumas praėjus t laikui.

Tyrimui naudoti du tirpalai. Vienas turėjo radioaktyviąją žymę ^{35}S ($t_{1/2}$ = 87,4 dienos), kitas – ^{32}P ($t_{1/2}$ = 14,3 dienos). Tiek vieno, tiek kito tirpalo savitasis aktyvumas buvo 370 MBq/ml. (1 MBq = 10^6 skilimų per sekundę)

1) Apskaičiuokite vieno ir kito tirpalo savitąjį aktyvumą po:

a) dviejų pusėjimo trukmių; b) dviejų mėnesių.

2) Pasiūlykite būdą, kaip galima greitai sumažinti tirpalo savitąjį aktyvumą.

3) Biologinės molekulės gali būti pažymimos radioaktyviais izotopais auginant ląsteles terpėje su žymėtosiomis mitybinėmis medžiagomis. Kuriuo iš jau aukščiau paminėtųjų izotopų ir kodėl galima tokiu būdu žymėti:

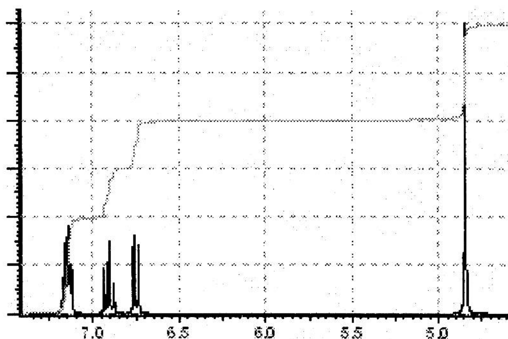
a) baltymus; b) DNR?

4) A. Hershey ir M. Chase tyrė, kaip T2 virusas infekuoja *E. Coli* bakterijas. Jie užkrėtė bakterijas žymėtaisiais virusais ir nustatė, kad didžioji dalis radioaktyviojo fosforo [^{32}P] patenka į ląsteles, o didžiuma [^{35}S] lieka terpėje. Paaiškinkite tokio radioaktyviųjų izotopų pasiskirstymą.

243(L). Karvotacetonas, kurio molekulinė formulė $C_{10}H_{16}O$, yra terpenas, aptinkamas tujos ekstrakte. Šis junginys reaguoja su šaltu praskiestu $KMnO_4$ tirpalu ir hidroksilaminu, bet nereaguoja su Tolenso reagentu ($Ag(NH_3)_2^+$ tirpalu). Karvotacetoną galima suredukuoti iki karvomentono $C_{10}H_{18}O$ ir karvomentolio $C_{10}H_{20}O$. Karvomentonas reaguoja su hidroksilaminu, tačiau nereaguoja su šaltu praskiestu $KMnO_4$ tirpalu. Karvomentolis nereaguoja su hidroksilaminu ir reaguoja su CrO_3/H_2SO_4. Karvotacetoną oksiduodami ozonu ir po to $KMnO_4$ tirpalu, dviejų grupių mokslininkai gavo skirtingus rezultatus. Vienu atveju nustatyta, kad susidarė 2-izopropilbutano dirūgštis ir 2-oksopropano rūgštis, kitu – 3-izopropilpentano dirūgštis ir etano rūgštis. Nustatykite karvotacetono struktūrinę formulę ir parašykite ją bei visų vykusių reakcijų lygtis. Pavaizduokite izomerinį karvotacetono junginį, kuris dalyvauja visuose paminėtuose kitimuose.

244(L). Sudeginus 3,1g **X** organinio junginio gauta 3,92 l CO_2 (n.s.) ir 1,8 ml H_2O. 1 molis **X** junginio stechiometriškai reaguoja su 2 moliais Na, arba su 1 moliu NaOH. **X** junginį šildant su metanaliu esant natrio hidroksido, reakcijoje išsiskiria vanduo ir susidaro polimeriniai junginiai, vadinami fenolinėmis dervomis. Pasaulyje šių plastikų pagaminama milijonai tonų, ir jie naudojami termoizoliacinėms, sluoksniuotoms medžiagoms ir įvairiems užpildams gaminti. Parašykite **X** junginio šarminiame tirpale rezonansinę formą.

Parašykite galimas **X** junginio struktūrines formules ir parašykite paminėtas reakcijų lygtis. Nustatykite, koks **X** junginio izomeras dalyvavo kondensacijos reakcijoje, jei jo IR spektre trichlormetane absorbcijos juostos padėtis ties $3300 cm^{-1}$ nekinta, kai tirpalo koncentracijos skirtingos. Junginio ^1H BMR spektras D_2O tirpale pateiktas 34 pav.



34 pav Junginio **X** ^1H BMR spektras D_2O tirpale

245(B). Tropino rūgštis $C_8H_{13}O_4N$, nuodingas šunvyšnės *Atropa belladonna* alkaloidas, yra atropino degradacijos produktas. Ji nereaguoja su šaltu praskiestu $KMnO_4$, Br_2/CCl_4 tirpalais ir benzensulfochloridu. Visiško jos metilinimo reakcijos metu gauti tokie rezultatai:

a) tropino rūgštis + $CH_3I \rightarrow$ A ($C_9H_{16}O_4NI$)

b) A + $Ag_2O \xrightarrow{t}$ B ($C_9H_{15}O_4N$)

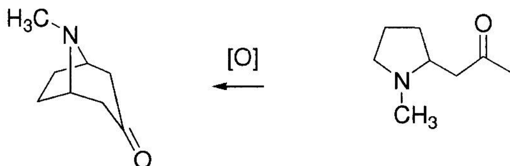
c) B + $CH_3I \rightarrow$ C ($C_{10}H_{18}O_4NI$)

d) C + $Ag_2O \xrightarrow{t}$ D ($C_7H_8O_4$) + $(CH_3)_3N$ + H_2O

e) D + $H_2/Ni \rightarrow$ heptano dirūgštis

Kokios galimos tropino rūgšties struktūrinės formulės?

Tropino rūgštis susidaro stipriu oksidatoriumi CrO_3 veikiant tropinoną, kurio struktūrinė formulė tokia:



Tropinonas Higrinas

Nustatykite ir pavaizduokite tropino rūgšties struktūrinę formulę ir parašykite pateiktųjų *a* - *e* reakcijų schemas.

Redukuojant tropinoną susidaro tropinas ir pseudotropinas; abiejų jų formulė $C_8H_{15}ON$. Kaitinimo metu ir esant bazei tropinas virsta pseudotropinu. Pavaizduokite tropino ir pseudotropino struktūrines formules ir paaiškinkite šį kitimą. Pažymėkite chiralinius centrus tropinono struktūroje.

Tropinonas gaunamas iš hygrino fermentine NAD^+ oksidacija arba chemine oksidacija. Parašykite šios ciklizacijos mechanizmą.

246(B). Esterio identifikavimas. 2,81 g optiškai aktyvus **A** diesteris, kurio sudėtyje yra tik C, H ir O atomai, buvo hidrolizuotas 30,00 ml 1,00 M NaOH tirpalu. Po hidrolizės likęs nesunaudotas NaOH buvo nutitruotas su 6,00 ml 1,00 M HCl tirpalo.

Hidrolizės produktai buvo optiškai neaktyvi dikarboksirūgštis **B**, MeOH ir optiškai aktyvus **C** alkoholis. **C** alkoholis reaguoja su I_2/NaOH ir susidaro geltonos nuosėdos bei C_6H_5COONa.

Reaguojant **B** dikarboksirūgščiai su Br_2 tetrachlormetane susidaro tik vienas produktas (**D** junginys). Jis yra optiškai neaktyvus.

B junginio ozonolizės metu susidaro tik vienas junginys.

1)Apskaičiuokite **A** junginio molekulinę masę.

2)Pateikite **A**, **B**, ir **C** struktūrines formules be stereoinformacijos.

3)Pateikite galimas **C** junginio stereochemines formules (su paryškintomis ir brūkšninėmis jungtimis).

4)Pateikite **D** junginio stereocheminę formulę naudodami Fišerio projekciją.

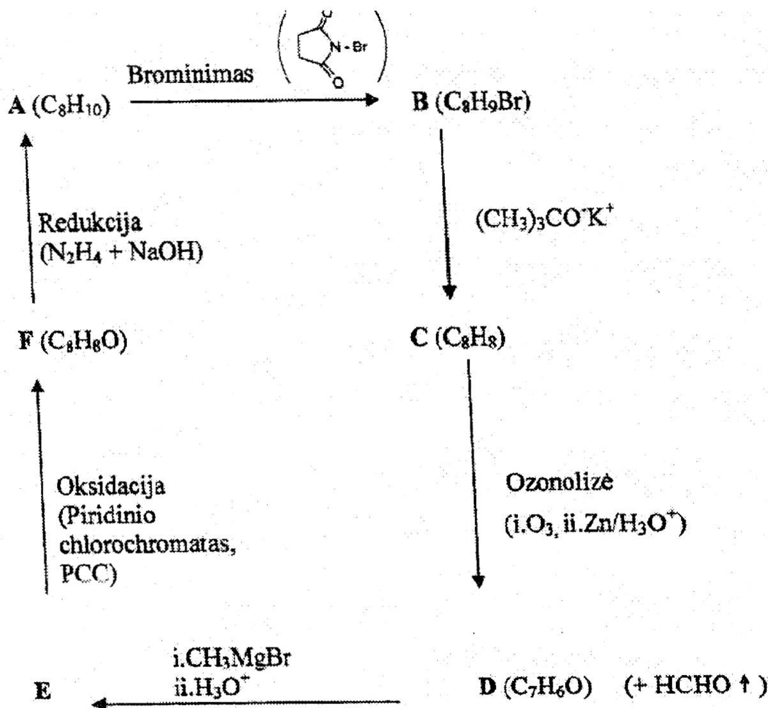
5)Pateikite **B** junginio stereocheminę formulę.

A diesteris reaguoja su Br_2 tetrachlormetane ir susidaro tik dviejų optiškai aktyvių junginių (**E**, **F**) mišinys.

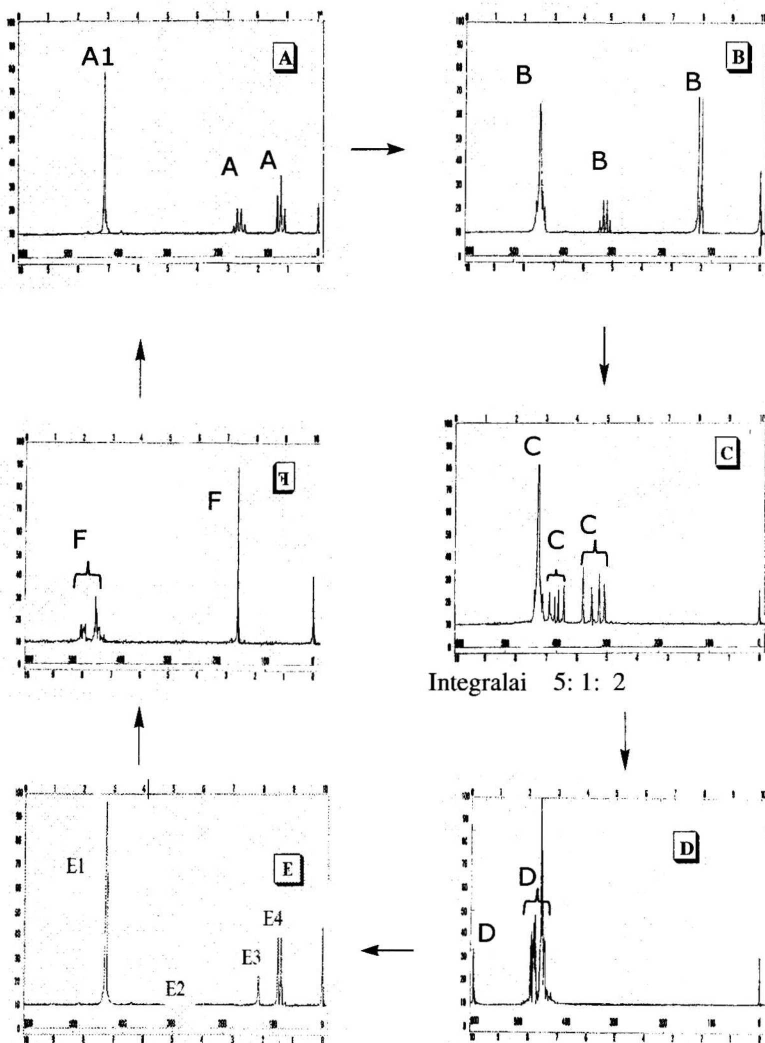
6. Naudodami Fišerio projekcijas pavaizduokite visų realiai galimų ir **E**, ir **F** formules. Visose formulėse stereogeninius centrus pažymėkite R arba S.

Jei **A** junginio hidrolizei naudotume $Na^{18}OH$, taikuriame junginyje atsirastų pažymėtas deguonies izotopas – **B** produkte, **C** produkte ar abiejuose?

247(T). BMR galvosūkis. **A** (C_8H_{10}) organinis junginys dalyvauja tokioje reakcijų sekoje:



Remdamiesi žemiau pateiktais ^{1}H BMR spektrais nupieškite **A**, **B**, **C**, **D**, **E** ir **F** junginių struktūras ir susiekite kiekvieno junginio ^{1}H NMR spektre esančius pikus su junginio vandenilio atomais. Spektro pikams priskirkite vandenilių atomų grupes taip, kaip parodyta pavyzdyje.



Bendra informacija: 60 MHz Perkino-Elmerio spektrometru buvo užrašyti BMR junginių spektrai $CDCl_3$ tirpale. Įprastomis sąlygomis (kontaktas su oru, šviesa ir vandens garais) $CDCl_3$ tirpaluose gali atsirasti rūgštinių priemaišų, kurios katalizuoja kai kurių protonų greitą keitimą.

248(L). 9,5 g 25 % drėgmės kvietinių dribsnių, kalorimetre visiškai sudegė iki $CO_{2(d)}$ ir $H_2O_{(s)}$. Kalorimetro degimo kamera pamerkta į 2,5 kg vandens (masė). Degimo metu vanduo sušilo nuo 15 iki 27°C.

1) Apskaičiuokite kvietinių dribsnių kaloringumą kcal/g

2) Kokios pagrindinės maistinės medžiagos yra dribsniuose: riebalai, baltymai ar angliavandeniai?

3) Ar suvalgius šiuos dribsnius organizme išsiskirs tiek pat energijos kiek ir kalorimetre?

Žinoma, kad riebalų kaloringumas 9,3 kcal/g, angliavandenių – 4,1 kcal/g ir baltymų – 4,1 kcal/g, o kilokalorija (kcal) yra šilumos kiekis, kurio reikia vienam kilogramui vandens pašildyti vienu laipsniu. 1 kcal = 4,18 Kj.

249(L). Aplinkos taršą galima sumažinti naudojant biologiškai suskaidomas chemines medžiagas. Jas suardo mikroorganizmai, gyvūnai, augalai. Neseniai pradėta gaminti biologiškai suskaidomą **X** tirpiklį. Jo sudėtyje yra 50,85% (masės) anglies ir 8,47% vandenilio. Šildant 1 mol **X** tirpiklio su sieros rūgšties tirpalu, susidaro 1 mol etanolio ir 1 mol **Y** rūgšties. Jei tirpiklis gaminamas biotechnologijos (mikrobiologinės sintezės) būdu, tai **Y** rūgštis yra chiralinė (jau būdingas optinis aktyvumas).

1) Sudarykite **X** tirpiklio ir **Y** rūgšties struktūrines formules.

2) Kaip vadinama **Y** rūgštis? Kur ji aptinkama?

250(L). Chemikas susintetino **X** organinę medžiagą ir nustatė jos elementinę sudėtį masės procentais: 59,98% anglies, 8,05% vandenilio ir 31,96% deguonies. Šią organinę medžiagą sumaišius su jodu koncentruotame hidroksido tirpale, išskirtos gelsvos specifinio kvapo **Y** nuosėdos. Detaliau ištyrus paaiškėjo, kad **X** yra trijų izomerinių formų **A**, **B** ir **C** pusiausvyrasis mišinys. **B** ir **C** junginiai blukina bromo vandenį, reaguoja su $CuSO_4(aq)$ tirpalu sudarydami mėlyną amorfinę, lengvesnę už vandenį netirpią medžiagą **D**. **A** junginio BMR spektre matyti dviejose skirtingose padėtyse esančių vandenilio atomų signalai, kurių intensyvumų santykis 3:1. Dar žinoma, kad **B** forma yra stabilesnė už **C**.

1)Parašykite **X** molekulinę formulę, jeigu žinoma, kad ji sutampa su empirine.

2)Parašykite **A, B** ir **C** izomerinių formų struktūrines formules ir pavadinimus pagal IUPAC taisykles.

3)Kaip vadinamas aprašytasis reiškinys, kai egzistuoja pusiausvyra tarp **A**, **B**, ir **C**. Parašykite ir paaiškinkite **A**, **B** ir **C** formų tarpusavio virsmų mechanizmą. Pateikite bent vieną tokios izomerijos pavyzdį.

4)Kodėl **B** forma stabilesnė už **C**?

5)Parašykite **D** struktūrinę formulę, jei šioje medžiagoje vario yra 24,3% (masės).

6)Parašykite **Y** nuosėdų struktūrinę formulę. Kaip vadinama **Y** nuosėdų susidarymo reakcija? Kokioms funkcinėms grupėms atpažinti ji skirta? Parašykite šios reakcijos lygtį.

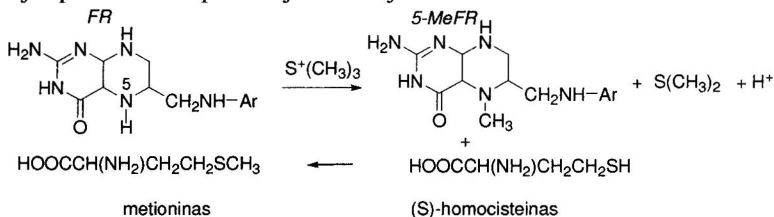
7) Norint nustatyti **A** formos kiekį, į kolbą įpilta 5,0 ml **X** mišinio (ρ=0.978g/ml) ir 10,0 ml 0,673 mol/l koncentracijos Br_2 tirpalo tetrachlormetane. Kolba užkimšta ir pakratyta. Atkimšus į kolbą įpilta NaI tirpalo perteklius. Visas mišinys supiltas į 100 ml matavimo kolbą ir praskiestas iki žymės vandeniu. 20,0 ml tirpalo titruoti sunaudota 11,7 ml 0,100 mol/l natrio tiosulfato $Na_2S_2O_3$ tirpalo. Apskaičiuokite **A** formos masės dalį procentais pradiniame mišinyje. Parašykite visų vykusių reakcijų lygtis.

251(L). Pepsinas ir chimotripsinas yra proteolitiniai fermentai, kurie specifiškai skaldo peptidinį ryšį tik ties tam tikromis amino rūgštimis. Kiekvienas iš šių fermentų tai daro ties tomis pačiomis amino rūgštimis, tačiau paveikus pepsinu sintetinį polipeptidą gaunamas vienas mišinys: PheMetMetCys, CysCysAlaCys, Tyr, ir TrpMetCys, o tą patį polipeptidą suskaldžius chimotripsinu susidaro kitas mišinys: CysCysAlaCysPhe, MetCysTyr ir MetMetCysTrp.

Nustatykite aminorūgščių seką polipeptide. Ties kokiomis amino rūgštimis skelia peptidinį ryšį abu fermentai? Paaiškinkite, kodėl susidaro skirtingi produktai.

Pastaba: polipeptidų seka rašoma pradedant nuo laisvą alfa-aminogrupę turinčios rūgšties liekanos.

252(L). 5-Metiltetrahidrofolio rūgštis (5-MeFR) dalyvauja nedidelės molekulinės masės junginių metilinimo reakcijoje biocheminiuose procesuose. Folio rūgščiai (FR) reaguojant su trimetilsulfonio dariniu susidaro 5-MeFR, kuri dalyvauja reakcijoje su (S)-homocisteinu ir gaunama aminorūgštis metioninas. Šios reakcijos pavaizduotos pateiktoje schemoje.



1) Nustatykite ir parašykite, pagal kokius S_N mechanizmus vyksta schemoje pavaizduotos reakcijos.

2) Nurodykite reaguojančiose molekulėse nukleofilinius centrus, atakuojamus atomus, nueinančias grupes ir schemiškai pavaizduokite tarpinių dalelių struktūrą kiekvienoje reakcijoje.

3) Paaiškinkite, kokią įtaką pasiūlytam mechanizmui turi FR 5 padėtyje esančio vandenilio atomo pK_b, kuri yra 5.

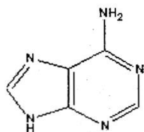
4) Nustatykite ir pažymėkite susidariusio metionino konfigūraciją, pavaizduokite jo erdvinę struktūrą.

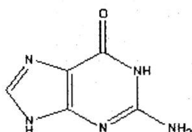
5) Nurodykite, kokia metionino forma yra vandens tirpale.

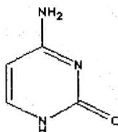
6) Pasiūlykite, kaip nustatyti, kad metionine yra sieros.

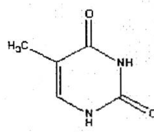
253(L). Genominės DNR dvigubą spiralę sudaro dvi komplementarios grandinės, kurios gali būti atskirtos viena nuo kitos tik griežtomis sąlygomis, pavyzdžiui, šildant 80°C–90°C.

1) Parašykite bazių pavadinimus ir pavaizduokite ryšius tarp komplementarių bazių.









2) Kaip grandinės išsidėsto viena kitos atžvilgiu DNR molekulėje?

3) Kuo tokia DNR struktūra svarbi biologiškai?

Reikiamas DNR molekulės fragmentas gali būti padaugintas polimerazės grandininės reakcijos (PGR) būdu, naudojant termostabilią DNR polimerazę ir du vienagrandžius DNR fragmentus (pradmenis).

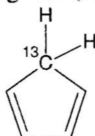
4) Kodėl naudojama termostabili DNR polimerazė? Kaip parenkami pradmenys?

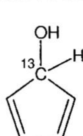
5) Kiek kartų teoriškai padidėja tikslinio DNR fragmento koncentracija po 30 PGR ciklų?

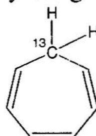
6) Kokia teoriškai gali būti tikslinio DNR fragmento koncentracija po 30 PGR ciklų jeigu reakcija atliekama $5\cdot10^{-5}$ l tūryje, esant $1\cdot10^{-15}$ molių genominės DNR, po $2\cdot10^{-3}$ M keturių dezoksiribonukleozidų trifosfatų ir po $0{,}5\cdot10^{-7}$ M dviejų pradmenų?

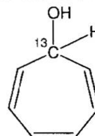
254(L). Labai dažnai organinių reakcijų katalizatoriais naudojamos stiprios bazės arba stiprios rūgštys. Paprastai stiprios rūgštys junginius protonizuoja (jei gali susidaryti pakankamai stabilus katijonas), o stiprios bazės atplėšia protoną – susidaro anijonas (jei jis pakankamai stabilus). Susidarę katijonai arba anijonai gali toliau izomerizuotis.

Keturi junginiai (formulėse nurodyta anglies atomo izotopinė žymė):









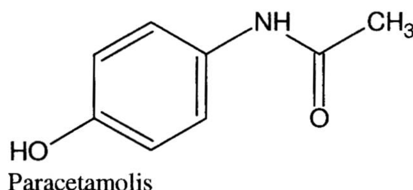
buvo veikiami šiais reagentais:

1) Pirmiausia kiekvienas junginys paveikiamas etanoliniu $NaOCH_2CH_3$ tirpalu, po to tirpalas neutralizuojamas DCl (D – deuteris).

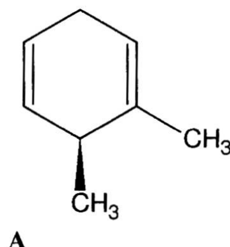
2) Kiekvienas junginys paveikiamas koncentruota H_2SO_4, po to neutralizuojamas NaOH tirpalu.

Kiekvienu atveju parašykite, kokie produktai susidaro. Jeigu susidaro tarpinės dalelės, jas nurodykite. Parašykite, ar šios dalelės yra stabilios. Pagrįskite savo išvadas apie tarpinių dalelių stabilumą.

255(B). Nežinomas junginys. Paracetamolis yra vaistinis junginys, pasižymintis analgetiniu ir priešuždegiminiu poveikiu.



Paracetamolis



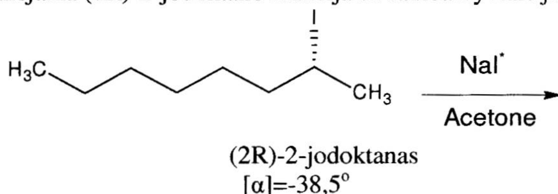
A

A junginiui reaguojant su ozonu vandenyje susidarė du junginiai – **B** ir **C**. Abu junginiai reaguoja su PCl_5 susidarant **D** ir **E** junginiams. **D** junginys gali reaguoti su paracetamoliu susidarant **F** ir **G**, o **E** reaguoja su paracetamoliu susidarant **H**. Jei **F** garai yra leidžiami virš bevandenio $AlCl_3$, tai susidaro **I** junginys. **H** junginys sistemoje $HF+SbF_5$ izomerizuojasi susidarant **J** ir **K** junginiams. Virinant praskiestoje sieros rūgšyje iš **I** susidaro **L**, o iš **J** ir **K** susidaro **M** junginys.

1) Nustatykite visų paminėtųjų junginių struktūrines formules.
2) Kokią funkciją atlieka bevandenis $AlCl_3$ **F** junginiui virstant į **I**?
3) Kokią funkciją atlieka $HF+SbF_5$ **H** junginio izomerizacijoje?

256(B). Nukleofilinis pakeitimas. Nukleofilinio pakeitimo reakcijos yra labai svarbios funkcinių grupių kitimuose. Yra išskiriami du ribiiniai nukleofilinio pakeitimo reakcijų tipai: S_N1 (monomolekulinis) ir S_N2 (bimolekulinis). Kai kurių reakcijų mechanizmą galima nustatyti naudojant chiralinius pradinius junginius.

Buvo tyrinėjama (2R)-2-jodoktano reakcija su radioaktyviais jodido jonais:



(2R)-2-jodoktanas
$[\alpha]=-38{,}5^{\circ}$

Darydami prielaidą, kad šioje reakcijoje vyksta tik nukleofilinio pakeitimo reakcijos ir radioaktyvusis jodo izotopas turi tokias pačias fizikines ir chemines sąvybes, kaip ir gamtinis, paaiškinkite šiuos eksperimentinius duomenis.

1) Savitasis sukimo kampas kinta reakcijos metu. Kokiu mechanizmu galima tai paaiškinti?

2) Neradioaktyviojo jodo pakeitimo radioaktyviuoju izotopu greitis yra du kartus mažesnis nei racemizacijos greitis. Kaip paaiškintumėte šį ryšį?

3) Koks bus reakcijos mišinio savitasis sukimo kampas?

a) +38,5°,
b) -38,5°,
c) 0°,
d) +77°,
e) -77°.

4) Norint nustatyti pakeitimo radioaktyviu izotopu greitį, reakcija sustabdoma įpylus šalto vandens ir ekstrahuojant CCl_4. Kokia(-os) medžiaga(-os) lieka vandeninėje fazėje? Kodėl naudojamas šaltas vanduo?

5) Kai reakcija vyksta metanolyje, ryšio tarp racemizacijos greičio ir organinio ekstrakto radioaktyvumo nematyti. Paaiškinkite šį rezultatą.

6) Panaudodami pateiktus duomenis apskaičiuokite racemizacijos reakcijos greičio konstantą:

Pradinės medžiagų koncentracijos: $[2\text{- jodoktanas}]_0=0{,}118M$; $[NaI^*]_0=0{,}0163M$

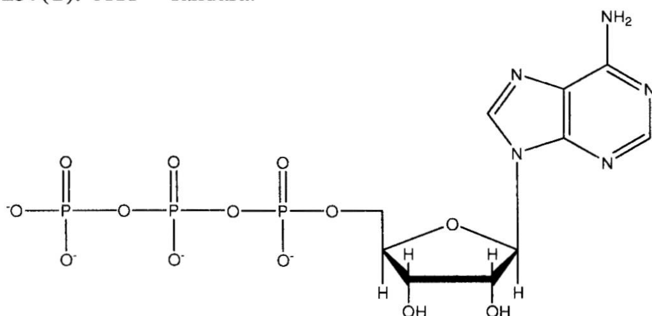
t,s	[α],°
0	2,36
633	2,29
1523	2,19
1945	2,14
2718	2,05
4214	1,92

20 lentelė

t,s	[α],°
5378	1,8
7163	1,65
9231	1,51
13332	1,18

21 lentelė

257(T). ATP^{4-} sandara:

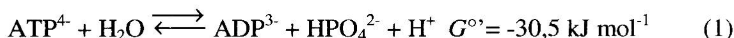


ATP pastumia cheminę pusiausvyrą:

Gyvūnai panaudoja maisto medžiagų oksidacijos laisvąją energiją tam, kad išlaikytų ATP, ADP, ir fosfato koncentracijas toli nuo pusiausvyrųjų. Raudonosiose kraujo ląstelėse buvo nustatytos tokios koncentracijos:

$c(ATP^{4-})$ = 2,25 mmol L^{-1}
$c(ADP^{3-})$ = 0,25 mmol L^{-1}
$c(HPO_4^{2-})$ = 1,65 mmol L^{-1}

ATP sukaupta laisvoji energija atpalaiduojama tokiu būdu:

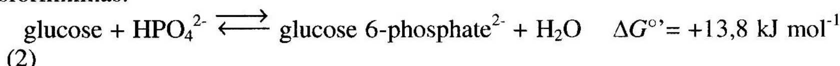


$ATP^{4-} + H_2O \rightleftarrows ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+$ $G°' = -30{,}5$ kJ mol^{-1} (1)

Kadangi daugumos gyvųjų ląstelių pH yra arti 7, biochemikai vietoj $\Delta G°$ naudoja $\Delta G°'$. Standartinėje biocheminėje būsenoje pH=7, o kitų medžiagų standartinės koncentracijos, kaip įprasta, yra 1 mol L^{-1}. Todėl lygtyse, kuriose būna $\Delta G°'$, arba K', H^+, koncentracija praleidžiama (kai reakcija vyksta pH=7).

1) Apskaičiuokite raudonosiose kraujo ląstelėse esamomis sąlygomis vykstančios reakcijos (1) ΔG' (25°C temperatūroje, pH=7).

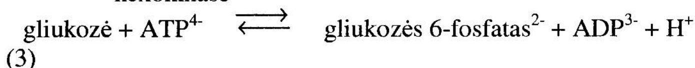
Gyvosiose ląstelėse vyksta anabolinės reakcijos, kurios iš pirmo žvilgsnio atrodo termodinamiškai negalimos, nes ΔG yra teigiamas. Pavyzdžiui, gliukozės fosforilinimas:



glucose + $HPO_4^{2-} \rightleftarrows$ glucose 6-phosphate^{2-} + H_2O $\Delta G°' = +13{,}8$ kJ mol^{-1}
(2)

2) Pirmiausia apskaičiuokite (2) reakcijos pusiausvyros konstantą K'. Po to apskaičiuokite santykį c(gliukozės 6-fosfatas) / c(gliukozė) jei raudonosiose kraujo ląstelėse bus nusistovėjusi (2) reakcijos pusiausvyra 25°C tempertūroje, kai pH = 7.

Kadangi pastaroji reakcija sumuojasi su ATP hidrolize, pusiausvyroji glucose 6-phosphate koncentracija yra didesnė. Suminė reakcija:



hexokinase
gliukozė + $ATP^{4-} \rightleftarrows$ gliukozės 6-fosfatas^{2-} + ADP^{3-} + H^+
(3)

3) Apskaičiuokite (3) reakcijos ΔG°' ir K'. Koks šiuo atveju yra pusiausvyrasis koncentracijų santykis c(glucose 6-phosphate) / c(glucose) raudonosiose kraujo ląstelėse, kai temperatūra 25°C ir pH = 7?

Su maistu suaugęs žmogus per parą gauna apie 8000 kJ energijos (ΔG').

4) a) Kokia bus per parą susintetinamo ATP masė, jei pusė nurodytosios energijos sunaudojama ATP sintezei? Laikykite, kad (1) reakcijos ΔG' yra -52 kJ mol^{-1}, o ATP molinė masė 503 g mol^{-1}.

b) apskaičiuokite, kiek gramų ATP vidutiniškai yra žmogaus kūne, jeigu ATP molekulė vidutiniškai gyvena 1 min., po to hidrolizuojasi.

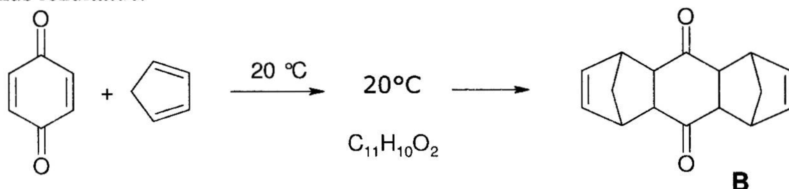
c) Kas nutinka likusiai laisvajai energijai, kuri nesunaudojama ATP sintezei? Atsakymą pažymėkite atsakymų lape.

Gyvūnų organizme maisto oksidacijos būdu gauta energija naudojama protonams iš membraną turinčių specializuotų vesikulių - mitochondrijų „išpumpuoti". Fermentas ATP-sintazė leidžia protonams „grįžti" į mitochondriją, jeigu tuo pačiu metu iš ADP ir fosfato yra sintetinama ATP.

5) a) Kiek yra protonų (H^+) mitochondrijoje, kurios skersmuo 1 μm, kai pH = 7?

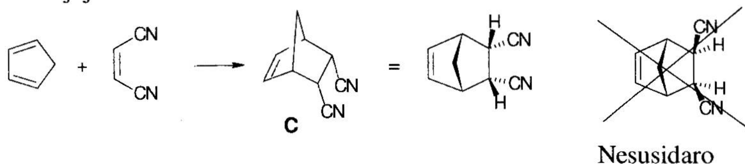
b) Kepenų ląsteje yra 1000 mitochondrijų. Kiek yra protonų, patenkančių į vieną mitochondriją, kol ATP-sintazė vienoje ląstelėje susintetina 0,2 fg ATP. Laikykite, kad susintetinant 1 ATP molekulę, į mitochondriją patenka 3 protonai.

258(T). Dielso-Alderio reakcijos. Dielso-Alderio reakcija yra suderintas [4+2] ciklo prisijungimas, kurio metu, reaguojant dienui ir olefinui, susidaro cikloheksenas. Ši reakcija buvo atrasta Kylyje. Prof. Otto Dielsas ir jo bendradarbis Kurtas Alderis sumaišė p-benzochinoną su ciklopentadieno pertekliumi ir gavo tokius rezultatus:



1) Pavaizduokite junginio A struktūrą (be stereocheminės informacijos).

Dielso-Alderio reakcija yra suderinta, vienos stadijos reakcija, kuri vyksta su dideliu stereospecifiškumu. Pavyzdžiui, tiktai vienas C stereoizomeras susidaro šioje reakcijoje:



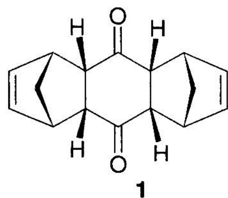
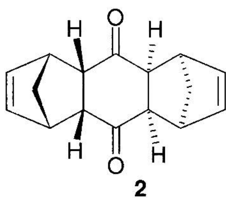
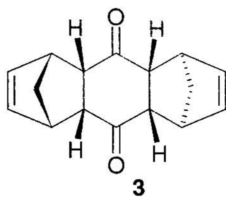
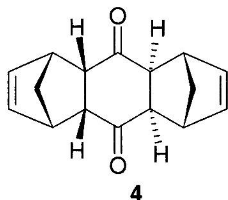
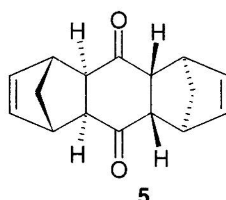
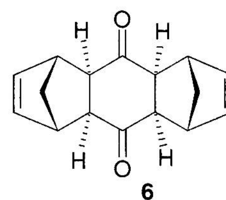
Nesusidaro

Naudojant alkeno *E*-izomerą susidaro kiti du D1 ir D2 stereoizomerai.

2) Pavaizduokite D1 ir D2 struktūras.

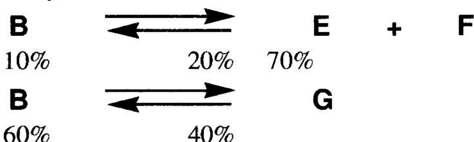
Dėl šios priežasties originalioje reakcijoje (susidarant B iš ciklopentadieno ir benzochinono) Dielsas ir Alderis rado tik vieną iš šešių įmanonomų B stereoizomerų.

Užuomina: atkreipkite dėmesį į junginio C susidarymo stereospecifiškumą ir steriškai mažiau užstotas formas.

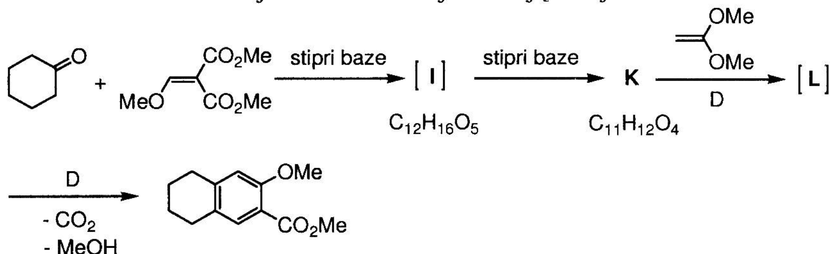
3) Kuris iš B stereoizomerų 1 - 6 buvo išskirtas?

Ilgai kaitindami (15h, 120°C) prieš tai išskirtą stereoizomerą B (lydymosi temperatūra mp: 157°C) Dielsas ir Alderis gavo du naujus stereoizomerus - E (lyd.t.: 153°C) ir F (lyd.t.: 163°C). Laikant B su katalitiniu stiprios bazės kiekiu 25°C temperatūroje susidaro kitas stereoizomeras - G(lyd.t.: 184°C) ir nusistovi pusiausvyra.



Užuomina: Norint atsakyti į klausimus Jums nereikia žinoti, kuriuos iš šešių stereoizomerų atitinka E,F,G junginiai.

Dielso-Alderio reakcija labai svarbi šioje reakcijų sekoje:



4) Pavaizduokite I, K ir L struktūras.

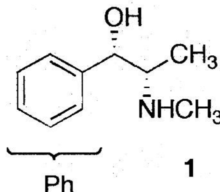
Užuominos: - K turi tik vieną metilo grupę. L yra Dielso-Alderio reakcijos, K prisijungimo prie pavaizduoto alkeno produktas.

259(T). Stereochemija vaistuose.

Cahn-Ingold-Prelog taisyklės yra taikomos apibrėžiant molekulių stereochemiją.

1) Išdėstykite funkcines grupes atsakymų lape pagal vyresniškumą Cahn-Ingold-Prelog (CIP)-sistemoje.

Pseudoefedrinas 1 yra dažnai pasitaikantis komponentas vaistuose nuo peršalimo, pvz. lašuose nosiai.



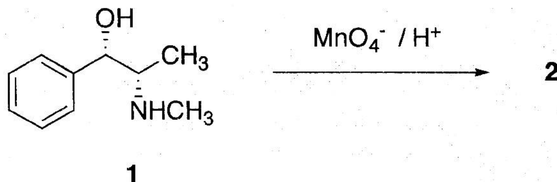
2) 1 junginio stereocentrus pažymėkite ženklu *.

Išdėstykite kiekvieno stereocentro pakaitus pagal prioritetus ir nustatykite absoliučią jų konfiguraciją (R ar S).

3) Pavaizduokite **1** junginio Newmano arba strypinę projekciją.

Pavaizduokite 1 junginio Fišerio projekciją.

Veikiant 1 junginį rūgštiniu permanganato tirpalu švelniomis sąlygomis susidaro stimuliatorius metkatinonas 2:



4) Parašykite stereochemiškai teisingą 2 junginio struktūrą ir išlygintą redokso reakcijos lygtį. Reakcijos lygtyje prirašykite oksidacijos laipsnius visiems atomams, kurių formalus oksidacijos laipsnis keičiasi.

Veikianst 2 junginį $LiAlH_4$ susidaro tik 3 junginys, kuris skiriasi nuo 1 junginio savo lydimosi temperatūra.



5 a) Pavaizduokite stereochemiškai teisingą 3 junginio struktūrą.

b)Atsakymų lape atsakykite į klausimus apie izomerus.

c) Pavaizduokite struktūrinį modelį, schemiškai aiškinantį, kodėl iš 2 junginio susidaro tik 3 junginys.

260(L). 14,64 g baltų **X** karboksirūgšties kristalų sumaišyta su 52,40 ml etanolio (ρ=0,790 g/ml) ir 2,00 ml 96,0% sieros rūgšties (ρ=1,838 g/ml). Virinant mišinį susidarė 16,50 g organinio junginio **Y**. Nesureagavusiai **X** karboksirūgščiai ir sieros rūgščiai neutralizuoti sunaudota 82,00 ml 1,00 mol/l NaOH tirpalo.

1) Kokiai organinių junginių klasei priklauso **Y** medžiaga? Parašykite vykusios reakcijos lygtį (nežinomą organinį radikalą rašykite raide R).

2) Kam aprašytame bandyme reikia sieros rūgšties?

3) Apskaičiuokite **X** karboksirūgšties molinę masę.

4) Apskaičiuokite **Y** junginio išeigą procentais.

5) Nustatykite **X** karboksirūgšties molekulinę formulę. Sudarykite struktūrinę formulę. Kaip vadinama ši rūgštis?

261(L). 1-chlor-2-nitrobenzenas (dar vadinamas o-nitrochlorbenzenu) buvo šildomas su natrio metoksidu metanolyje. Susidaręs junginys po to dar buvo virinamas keletą valandų su geležies drožlėmis praskiestoje (~5%) druskos rūgštyje. Pasibaigus reakcijai, mišinys buvo pašarmintas natrio hidroksido tirpalu ir išskirtas produktas, kurio sudėtis yra C_7H_9ON. Šio junginio ^1H BMR spektre matyti trys signalai: du singletai prie δ_1 3,73 m.d. (2H) ir δ_2 3,85 m.d. (3H), o taip pat multipletas prie δ_3 6,8 m.d. (4H). Nustatykite junginio C_7H_9ON struktūrą, parašykite jo gavimo reakcijų lygtis ir pavadinimus šio bei tarpinių junginių.

262(L). Bespalvis, su vandeniu nesimaišantis aromatinis **A** junginys reaguoja su 3-hidroksi-3-metilbutano rūgšties chloranhidridu, esant $AlCl_3$, sudarydamas **B** junginį, turintį dvi funkcines grupes. Paveikus **B** junginį cinku ir druskos rūgštimi, pavyko redukuoti vieną šio junginio funkcinę grupę ir gauti **C** junginį, kurio molinė masė yra 1,52 karto didesnė negu benzilo alkoholio (C_7H_8O). **C** junginį virinant praskiestoje sieros rūgštyje susidaro ciklinis **D** junginys, kurio molekulinė formulė $C_{11}H_{14}$.

1) Sudarykite visų užduotyse paminėtų junginių struktūrines formules.

2) Parašykite visų vykusių reakcijų lygtis.

3) Kokio tipo yra **B** junginio gavimo reakcija? Kokį vaidmenį atlieka $AlCl_3$?

4) Kaip vadinama tarpinė dalelė, susidaranti **C** junginio ciklizacijos reakcijoje? Į kokią padėtį vyksta elektrofilinė ataka?

263(L). Eteriai gali būti gaunami iš pirminių alkoholių, kai yra rūgšties, pavyzdžiui, 1-propanolį virinant rūgštyje susidaro dipropileteris. Pirmojoje šios reakcijos stadijoje vienas iš 1-propanolio atomų yra protonizuojamas – susidaro oksonio ($C_3H_9O^+$) jonas. Norint gauti eterį, turi prisijungti antra alkoholio molekulė. Ji atakuoja vieną iš oksonio jono atomų ir susidaro naujas jonas bei išsiskiria vanduo. Paskutiniame etape atskyla protonas ir susidaro dipropileteris.

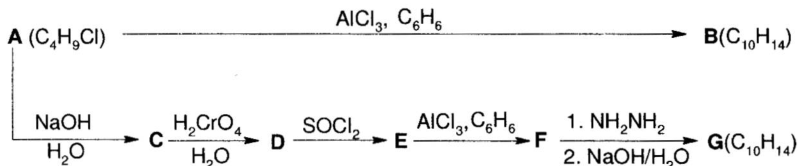
1) Schemomis pavaizduokite visas tris šio mechanizmo stadijas.

2) Kuris iš atomų ir kodėl pirmojoje stadijoje yra protonizuojamas? Kaip šioje reakcijoje reaguoja alkoholis – kaip rūgštis ar kaip bazė? Kiek valentinių elektronų turi deguonies atomas oksonio jone?

3) Kurį oksonio jono atomą atakuoja alkoholio molekulė antrojoje stadijoje? Kas būtų jei alkoholio molekulė atakuotų protoną?

4) Kokį vaidmenį atlieka rūgštis šioje reakcijoje? Atsakymą pagrįskite.

264(L). Junginys **A** (C_4H_9Cl) dalyvauja tokiuose virsmuose:

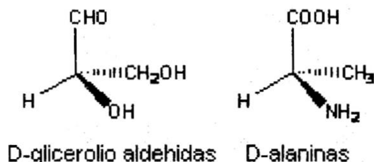


B yra dviejų stereoizomerų mišinys

1) Parašykite struktūrines **A, B, C, D, E, F, G** formules.

2) Parašykite virsmo **A→ B** mechanizmą. Paaiškinkite, kam reikalingas $AlCl_3$.

265(L). Beveik visos gamtinės aminorūgštys yra chiralinės (dar sakoma - optiškai aktyvios) molekulės, galinčios turėti du stereoizomerus, vadinamus enentiomerais, kurie rašomi D ir L. Tai labai svarbi aminorūgščių savybė, nes natūralūs baltymai sudaryti tik iš L aminorūgščių.



D-glicerolio aldehidas D-alaninas

1) Aminorūgščių stereoizomerai tradiciškai rašomi L ir D pagal tai, kokį glicerolio aldehido stereoizomerą atitinka (žr. pav.). Parašykite L-lizino (Lys) $NH_2CH((CH_2)_4NH_2)COOH$, L-glutamo rūgšties (Glu) $NH_2CH((CH_2)_3COOH)COOH$ ir L-cisteino (Cys) $NH_2CH(CH_2SH)COOH$ stereochemines formules. Enantiomerų konfigūracijai pažymėti naudojama universalesnė R,S nomenklatūra. Pavadinkite šiuos stereoizomerus pagal R,S nomenklatūrą.

2) Kaip jau buvo minėta, gyvi organizmai sudaryti tik iš L-aminorūgščių. Organizmui žuvus prasideda aminorūgščių racemizacija, t.y. L - aminorūgštis virsta D aminorūgštimi. Galiausiai nusistovi pusiausvyra – abiejų enantiomerų

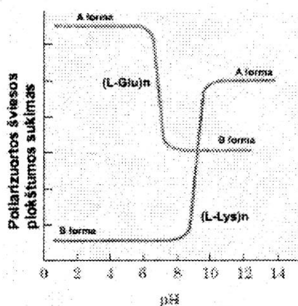
$$\ln\left(\frac{1+\frac{D}{L}}{1-\frac{D}{L}}\right) = 2 * 10^{-5} t$$

kiekis pasidaro vienodas. Ši aminorūgščių savybė panaudojama uolienų, sudariusių iš gyvų organizmų liekanų, amžiui nustatyti. Glutamo aminorūgšties formulė:

čia: D ir L - atitinkamo enantiomero dalis mišinyje; t -laikas (metais). Apskaičiuokite, kiek metų yra koraliniam rifui, jei L aminorūgšties dalis yra 0,91.

Kodėl šiuo metodu neįmanoma nustatyti senesnių nei 400 000 metų uolienų amžiaus? Atsakymą pagrįskite skaičiavimais.

3) Optinis aktyvumas, t.y. sugebėjimas sukti poliarizuotos šviesos plokštumą, būdingas ne tik atskiroms aminorūgštims, bet ir polipeptidams. Matuojant poliarizuotos šviesos sukimo priklausomybę nuo pH buvo pastebėta, kad $(L\text{-}Glu)_n$ ir $(L\text{-}Lys)_n$, priklausomai nuo tirpalo pH, gali būti dviejų skirtingų formų – A ir B, kurios poliarizuotos šviesos plokštumą suka skirtingai (36 pav.). Be to, kitais metodais nustatyta, kad A formos polipeptidai yra trumpesnis už B, nors jų masė nepakito. Kokios tai polipeptido A ir B formos, kokios įtakos turi pH?



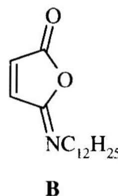
36 pav. $L\text{-}Glu)_n$ ir $(L\text{-}Lys)_n$ poliarizuotos šviesos sukimo priklausomybė nuo pH

266(B). Didėjant ekologiniams reikalavimams emulsinėje polimerizacijoje vietoj gerai žinomų natrio alkilsulfatų vis plačiau naudojamos naujo tipo paviršiaus aktyviosios medžiagos. Šios naujos paviršiaus aktyviosios medžiagos „prisikabina“ prie dvigubų ryšių, taip įsijungia į polimerizacijos reakciją ir lieka visą laiką prikabintos prie polimero dalelių, todėl paviršiaus aktyviųjų medžiagų reikia mažai, o nuotekose vandenyje beveik nėra šių medžiagų. Paviršiaus aktyvieji (Z)-2-buteno rūgšties (maleino rūgšties) dariniai priklauso šioms paviršiaus aktyviosioms medžiagoms.

Paviršiaus aktyvioji medžiaga **A** ($C_{16}H_{28}NO_3$) yra sintetinama reaguojant maleino rūgšties anhidridui su dodecilaminu. **A** junginys yra mažai tirpus vandenyje, tačiau pridėjus šarmų tirpumas padidėja ir jis tada tampa gera paviršiaus aktyvia medžiaga.

1) Parašykite tinkamas reakcijas.

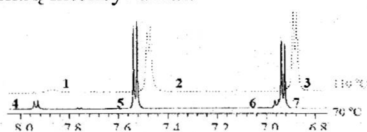
A junginys gali būti naudojamas kitos paviršiaus aktyvios medžiagos sintezėje. Sintezė prasideda ciklizuojant **A** susidarant **B** junginiui, kuris turi du stereoizomerus.



2) Identifikuokite šiuos izomerus, nupieškite jų struktūrines formules ir priskirkite jiems stereocheminius apibūdinimus.

3) Kuris izomeras dominuos (jei dominuos) esant pusiausvyros sąlygoms. Formulėmis pagrįskite savo atsakymą.

Tirpale greitai nusistovi pusiausvyra tarp izomerų. Pateiktame paveiksle yra **B** junginio dvigubojo ryšio protonų ^{1}H BMR spektro sritis. Lentelėje yra pateikti signalų intensyvumai.



22 lentelė

t, °C	110 °C			70 °C		
Signalas	1	2	3	4	5	6+7
Santykinis intensyv.	0.103	1.000	1.103	0.134	1.000	1.134

4) Parodykite, kurie signalai atitinka kurį izomerą (atkreipkite dėmesį priskirdami kiekvieną signalą konkrečiam protonui).

5) Apskaičiuokite pusiausvyros konstantą 70°C ir 110°C temperatūroje. Apskaičiuokite vieno izomero virtimo kitu izomeru reakcijos entalpiją.

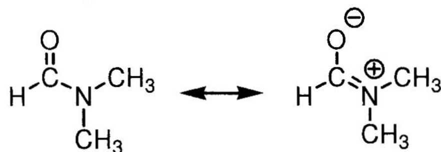
B junginys lengvai reaguoja su aminais. Norint gauti paviršiaus aktyvias medžiagas dažniausiai naudojami hidrofiliniai aminai. Tačiau reakcija vyksta net su dodecilaminu susidarant **C**($C_{28}H_{54}N_2O_2$) junginiui, kuris turi tik vieną singletą abiem dvigubo ryšio protonams ^{1}H BMR spektre.

6) Užrašykite reakcijos lygtį.

B junginys izomerizuojasi susidarant **D** junginiui, kurio molekulinė formulė tokia pati, tačiau jis yra daug mažiau reaktyvus nei **B**. Jo ^{1}H BMR spektre matyti tik vienas abiejų dvigubojo ryšio protonų singletas. **B** junginio IR spektre yra absorbcijos juostos ties 1800 cm^{-1} ir 1700 cm^{-1}, o **D** junginio spektre žemesnio banginio skaičiaus juosta išnyksta.

7) Nustatykite **D** junginį. Ar jis turi stereoizomerų?

267(T). Kondensacijos reakcijoje tarp karboksirūgšties ir amino susidaro amidas. Pavyzdžiui, kondensuojantis skruzdžių rūgščiai su dimetilaminu susidaro N,N-dimetilformamidas. Jį galima pavaizduoti tokiomis rezonansinėmis formomis:



1) Išrikiuokite N,N-dimetilformamidą (**A** junginys) N-metilacetamidą ($CH_3CONHCH_3$, **B** junginys), ir propanamidą ($CH_3CH_2CONH_2$, **C** junginys) lydimosi temperatūros mažėjimo tvarka.

2) Karbonilgrupės gali būti identifikuotos pagal stiprias sugerties juostas infraraudonajame spektre. Absorbcijos juostos padėtis priklauso nuo C=O ryšio stiprumo, o šis savo ruožtu - susijęs su ryšio ilgiu. Apie amidų karbonilgrupės ryšio stiprumą galima spęsti iš aukščiau pateiktų rezonansinių formų. Žinodami, kad cikloheksanono karbonilgrupės (C=O) absorbcijos juosta yra ties 1715 cm^{-1},

numatykite karbonilo grupės absorbcijos juostos padėtį propanamide. Pasirinkite vieną iš atsakymų:

a) 1660 cm^{-1}, nes karbonilinis ryšys trumpesnis.

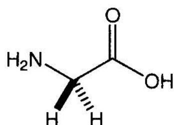
b) 1660 cm^{-1}, nes karbonilinis ryšys ilgesnis.

c) 1740 cm^{-1}, nes karbonilinis ryšys trumpesnis.

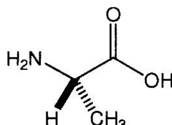
d) 1740 cm^{-1}, nes karbonilinis ryšys ilgesnis.

3) Glicinas (H_2N-CH_2-COOH) yra alfa-aminorūgštis. Iš trijų glicino molekulių gali būti sudarytas tripeptidas Gly-Gly-Gly (susidarant amidiniams ryšiams ir vykstant dviejų vandens molekulių eliminavimui). Parašykite šio tripeptido struktūrinę formulę.

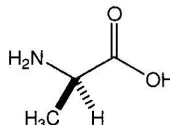
4) Kai alfa-aminorūgštyje yra pakaitas, galimi enantiomerai (optiniai izomerai). Pavyzdžiui L-alaninas ir D-alaninas yra enantiomerai. Koks yra galimas skaičius visų linijinių tripeptidų, kurie gali susidaryti kondensacijos reakcijoje, pradiniais junginiais naudojant gliciną, L-alaniną, D-alaniną?



Glicinas(Gly)



L-Alaninas (L-Ala)



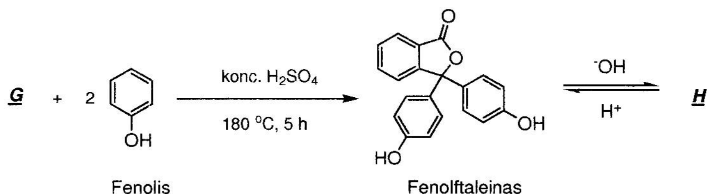
D-Alaninas (D-Ala)

5) Kiek susintetintų tripeptidų yra optiškai optiškai aktyvių 1-4 užduotyse?

Dabar poliakrilamido gelis naudojamas elektroforezėje (PAGE) ir šis metodas plačiai taikomas proteinų ir nukleorūgščių analizėje. Tačiau viena iš pirmųjų poliamidinio gelio pritaikymo sričių buvo fenolio darinių atskyrimas plonasluoksnėje chromatografijoje. Fenolio dariniai, turintys skirtingus pakaitus, yra skirtingo rūgštingumo. Kuo rūgštingesnis junginys, tuo stipriau jungiasi prie PAGE gelio.

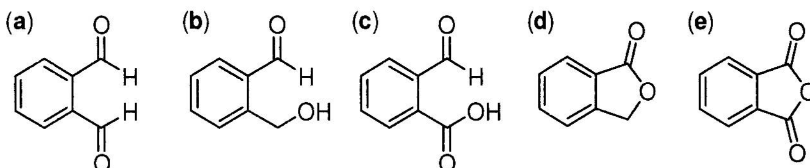
6) Išrikiuokite fenolį (**D** junginys), 4-metilfenolį (**E** junginys) ir 4-nitrofenolį (**F** junginys) sąveikos su poliakrilamidiniu geliu silpnėjimo tvarka.

Molekulių ultravioletinės ir matomosios srities spektro absorbcijos maksimumo padėtis yra susijusi su konjuguotųjų dvigubųjų ryšių skaičiumi grandinėje. Junginiai, turintys daugiau nei 5 konjuguotus dvigubuosius ryšius yra linkę absorbuoti matomąją šviesą, todėl yra spalvoti. Pavyzdžiui fenolftaleinas, kuris yra plačiai naudojamas kaip rūgštinis-bazinis indikatorius, yra bespalvis rūgštinėje ir neutralioje terpėje, tačiau šarminiuose tirpaluose (pH 8,3-10,0) yra rausvai-rožinis.

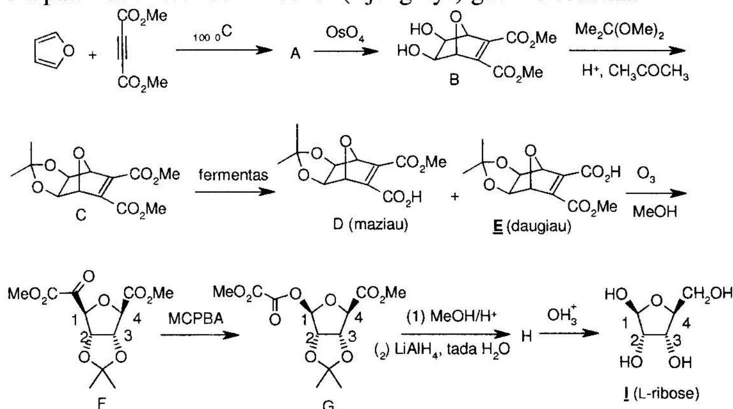


7) Pavaizduokite **H** junginio struktūrinę formulę. Nuo šio junginio priklauso rausvai rožinė fenolftaleino spalva NaOH tirpale.

8) Fenolftaleinas gali būti gana lengvai gautas vykstant **G** junginio kondensacijai su dviem fenolio ekvivalentais. Koks junginys labiausiai tiktų šiai sintezei? Pasirinkite vieną iš šių junginių.



268(T). Gamtiniai angliavandeniai paprastai sintetinami augaluose fotosintezės metu. Sintetiniai angliavandeniliai gali būti gauti organinės sintezės būdu. Čia pateikta sintetinės L-ribozės (**I** junginys) gavimo schema.



1) **A** junginio molekulinė formulė yra $C_{10}H_{10}O_5$. Pavaizduokite **A** junginio struktūrinę formulę.

2) Turėdami informaciją apie reakcijų seką iš **A** į **C**, parašykite, ar sekantys teiginiai yra teisingi, ar klaidingi.

a) OsO_4 yra oksidatorius reakcijoje iš **A** į **B**.
b) MeOH susidaro kaip šalutinis produktas reakcijoje iš **B** į **C**.
c) **B** virstant į **C** protonai veikia kaip katalizatoriai.

(d) Jei nebus $Me_2C(OMe)_2$, **C** junginys vis tiek susidarys, tik išeiga bus mažesnė.

Kiaulės kepenų esterazė yra fermentas, kuris hidrolizuoja esterius iki karboksirūgščių. Hidrolizuojant **C** junginį su kiaulės kepenų esteraze susidaro **D** ir **E** enantiomerų mišinys, kur **E** yra pagrindinis komponentas. Mišinio optinis sukimas buvo $[\alpha]_D^{20} = -37{,}1^{\circ}$. Išgryninus gryno **E** optinis sukimas buvo $[\alpha]_D^{20} = -49{,}0^{\circ}$.

3) Koks yra **D/E** molinis santykis produktų mišinyje prieš gryninimą. Aiškiai pateikite skaičiavimus.

4) Reaguojant **F** junginiui su meta-chlorperbenzoine rūgštimi susidaro junginys G. Parašykite, ar sekantys teiginiai yra teisingi, ar klaidingi:

a) Reakcija skirta oksiduoti junginiui **F**.

b) Įterptas deguonies atomas ateina iš MCPBA.

c) Atomo C-1 stereocheminis žymėjimas R/S nepasikeitė prieš ir po reakcijos.

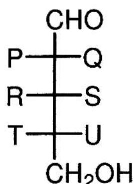
Molekulinė **H** junginio formulė yra $C_9H_{16}O_5$. Junginio **H** protonų BMR duomenys pteikti žemiau:

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 1,24 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 3,24 (m, 1 H), 3,35 (s, 3H), 3,58 (m, 2H), 4,33 (m, 1H); 4,50 (d, J = 6 Hz, 1H), 4,74 (d, J = 6 Hz, 1H), 4,89 (s, 1H).

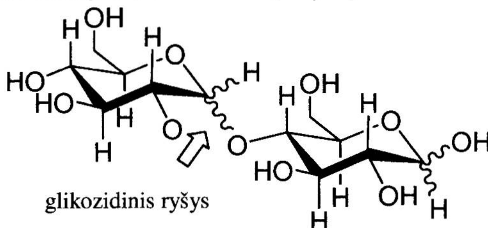
5) Pavaizduokite konfigūracinę **H** junginio formulę.

6) Priskirkite stereocheminius R/S žymėjimus junginio **I** atomams C-1, C-2, C-3, C-4.

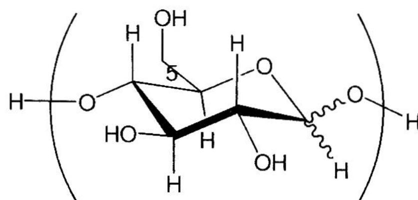
7) Kokios grupės atitinka žymėjimus P, Q, R, S, T ir U šioje **I** junginio (L-ribozė) Fišerio projekcijoje?



Junginiai, kuriuose du monosacharido subvienetai sujungti glikozidine jungtimi, vadinami disacharidais. Polisacharidai gali turėti ir dešimtis, ir tūkstačius monosacharido subvienetų. Čia disacharido pavyzdys:

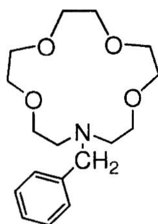


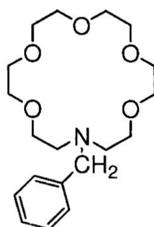
8) Kiek yra **J** pentasacharido diastereomerų, jei jis su,darytas iš penkių D-gliukozės vienetų?



Polisacharidas **J** gaunams iš D-gliukozės

269(T). Krauneteriams būdingas nuo jų dydžio priklausantis gebėjimas jungtis su šarminių metalų jonais. Pavyzdžiui **A** ir **B** azakrauneteriai turi skirtingas jungimosi su Na^+, K^+ ir Cs^+ jonais konstantas.



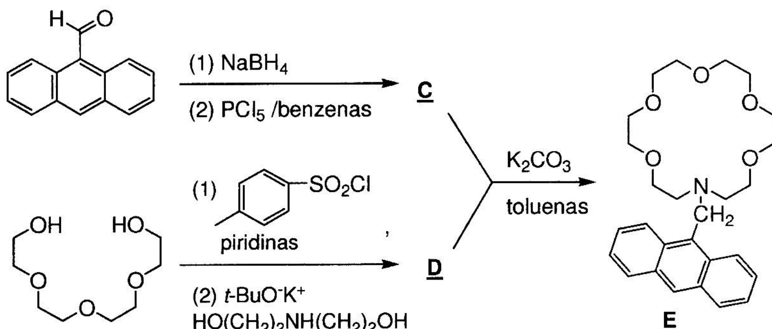


23 lentelė

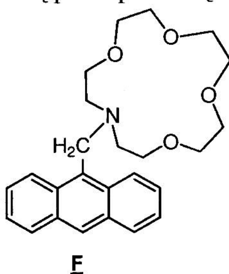
		Jungimosi konstanta ($\log_{10}$ K)	
Metalo jonas	Spindulys (pm)	Junginys **A**	Junginys **B**
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

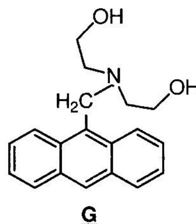
Antracenui būdinga stipri fluorescensija, emisijos bangos ilgis 325 nm. Derinant azakrauneterių susirišimo selektyvumą ir stipriai fluorescuojantį antraceną, metalo jonams buvo sukurtas selektyvus fluorescentinis **E** sensorius.

1) Parašykite žemiau pateiktoje schemoje esančių **C** ir **D** junginių struktūrines formules:



Palyginamuosiuose tyrimuose buvo susintetinti žemiau pavaizduoti antraceno **F** ir **G** dariniai. Neutralioje terpėje **E, F,** ir **G** junginiai beveik nefluorescuoja. Taip yra dėl stipraus fotoindukuoto elektronų šuolio gesinimo proceso, nes elektronas iš laisvos azoto elektronų poros peršoka į antraceno sužadintą būseną.





2) Kurio junginio bus stipri fluorescencija vandeniniame HCl tirpale. Pasirinkite vieną iš variantų.

a) Nė vienas;
b) tik **E** ir **F**;
c) tik **G**;
d) visi.

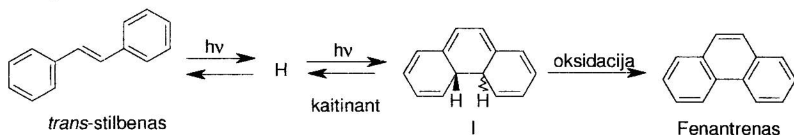
3) Į metanolyje praskiestus (10^{-5} M) **E, F,** ir **G** tirpalus buvo pridėta po vieną ekvivalentą kalio acetato. Kuris iš junginių fluorescuos intensyviausiai. Pasirinkite vieną iš atsakymų:

a) **E**;
b) **F**;
c) **G**.

4) Kuriam iš metalų vieno ekvivalento acetato pridėjimas į praskiestą **F** tirpalą turės didžiausios įtakos fluorescensijai. Pasirinkite vieną iš atsakymų:

a) natrio acetatas;
b) kalio acetatas;
c) cezio acetatas;
d) nėra skirtumo.

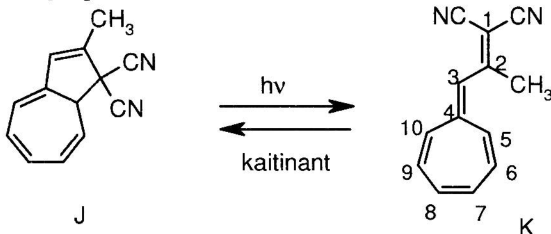
Apšvietus ultravioletine spinduliuote, trans-stilbenas virsta į tarpiniu produktu **H**, iš kurio fotociklizacijos reakcijoje susidaro **I** dihidrofenantrenas. Tada **I** junginį oksiduojant susidaro fenantrenas.



5) Pavaizduokite **H** junginio struktūrinę formulę.

6) Kokia **I** junginio dviejų pavaizduotų H-atomų santykinė tarpusavio stereochemija (cis ar trans)?

Dihidroazuleno **J** dariniui būdingos įdomios fotochrominės savybės. Apšvitinus bespalvis **J** dihidroazulenas fotoindukuoto persigrupavimo metu virsta į **K** vinilheptafulveną, o pastarasis šildant vėl virsta dihidroazulenu.



7) Kuris iš junginių absorbuos ilgesnės bangos šviesą? Pasirinkite vieną iš variantų:

a) **J**;

b) **K**.

8) **K** junginys gali reaguoti su vienu ekvivalentu CF_3CO_2H susidarant stabiliai aromatinei druskai. Kurios **K** junginio vietos protonizacija labiausiai tikėtina? Pasirinkite vieną iš pateiktų variantų:

a) C-2;

b) C-3;

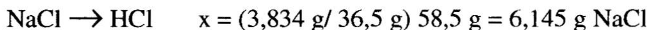
c) C-4;

d) C-5.

Neorganinės ir bendrosios chemijos užduočių sprendimai

1(*L*) m(skrandžio sulčių) = 800 ml x 1,065 g/ml = 852 g
m(HCl) = 852 g x 0,0045 =3,834 g

x g   3,834 g


$NaCl \longrightarrow HCl$ x = (3,834 g/ 36,5 g) 58,5 g = 6,145 g NaCl
58,5 g   36,5 g

2(*L*) Tarkime, kad lydinio mėginyje yra x mol Mg ir 1 mol Zn.
x mol   x mol


$2\ Mg + O_2 \longrightarrow 2\ MgO$ M(MgO) = 40,32 g/mol
1 mol 1 mol


$2\ Zn + O_2 \longrightarrow 2\ ZnO$ M(ZnO) = 81,38 g/mol
Degimo produktų (oksidų) masė
m_1 = x mol x 40,32 g/mol + 1 mol x 81,38 g/mol
m_1 = (40,32 x + 81,38 g

x mol   x mol


$Mg + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2$ M($MgCl_2$) = 95,24 g/mol
1 mol   1 mol


$Zn + Cl_2 \longrightarrow ZnCl_2$ M($ZnCl_2$) = 136,3 g/mol
Degimo produktų (chloridų) masė
m_2 = x mol x 95,24 g/mol + 1 mol x 136,3 g/mol
m_2 =(95,24 x + 136,3) g
m_2/m_1 = 2   (95,24 x + 136,3)/(40,32 x +81,36)= 2
95,24 x – 80,64 x =162,72 – 136,3
x = 1,81 mol Mg
Lydinio vieno mėginio sudėtis
m(Mg) = 1,81 mol x 24,32 g/mol = 44,02 g
m(Zn) = 1,00 mol x 65,38 g/mol = 65,38 g
Iš viso   109,40 g
w(Mg) = (44,02 g/109,4 g) = 0,402 arba 40,2 %

3(L). Ličio masę pažymėkime x g. Ličiui reaguojant su vandeniu susidaro
x g m_1 g m_2 g

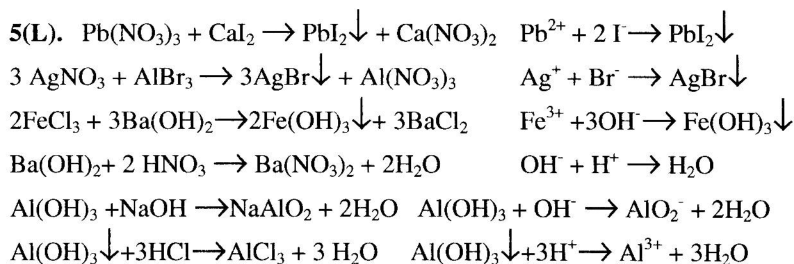

$2\ Li + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ LiOH + H_2$
2 mol 2 mol   1 mol
13,9 g   47,9 g 2 g
m_1 = (47,9 g/13,9 g) x = 3,45 x g LiOH

$m_2 = (2\ g/\ 13{,}9\ g)\ x = 0{,}144\ x\ \ g\ H_2$
m (tirpalo) = m(vandens) + m(ličio) – m(vandenilio)
m(tirpalo) = (100 + x - 0,144 x) g =(0,856 x + 100) g

$w(LiOH) = m_1(LiOH)/\ m(tirpalo)$ $\quad$ 0,1 = (3,45 x)/(0,856 x + 100)
3,45 x – 0,0856 x = 10
3,3644 x = 10
x = 2,97 g Li

4(L). 1) ir 2) Panašiai kaip maišant bulves su žirniais, mažesnės vandens molekulės subyra į tarpus tarp didesnių etanolio molekulių. Vandens molekulės su etanolio molekulėmis susijungia vandeniliniais ryšiais, dėl to tarpai tarp jų sumažėja.

3) Magnio sulfatas tirpale disocijuoja į Mg^{2+} ir SO_4^{2-} jonus. Šie jonai prisitraukia polines vandens molekules ir susidaro jonų hidratai. Jono hidratiniame apvalkale vandens molekulės susirikiuoja tvarkingai ir glaudžiai, dėl to jos užima mažesnį tūrį, nei. kad chaotiškai judėdamos skystyje.



5(L). $Pb(NO_3)_3 + CaI_2 \rightarrow PbI_2\downarrow + Ca(NO_3)_2$ $\quad$ $Pb^{2+} + 2\ I^- \rightarrow PbI_2\downarrow$

$3\ AgNO_3 + AlBr_3 \rightarrow 3AgBr\downarrow + Al(NO_3)_3$ $\quad$ $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow$

$2FeCl_3 + 3Ba(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3BaCl_2$ $\quad$ $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$

$Ba(OH)_2 + 2\ HNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2H_2O$ $\quad$ $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O$ $\quad$ $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$

$Al(OH)_3\downarrow + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3\ H_2O$ $\quad$ $Al(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$

6(L). Kaitinami kristalhidračiai pirmiausiai praranda vandenį
$M(CaSO_4 \cdot 2H_20) = (136 + 36)\ g/mol = 172\ g/mol$
Kaitinamas 1 molis gipso praranda
172 g x 0,157= 27 g vandens, arba 27 g: 18 g/mol = 1,5 mol
Gautos medžiagos molinė masė yra
172 g/mol x (1,0 - 0,157) = 145 g/mol.
Joje liko (145-136) g = 9 g vandens, arba 9 g: 18 g/mol = 0,5 mol
Gautos medžiagos formulė yra
$CaSO_4\ 0{,}5\ H_2O$ arba $2CaSO_4 \cdot 1H_2O$. Tai alebastras.
Alebastro milteliai sumaišyti su vandeniu vėl jį prijungia pavirsdami gipsu ir sukietėja. Alebastras naudojamas medicinoje lūžusių kaulų įtvarams, statybose tinkui, reljefiniams apdailos ornamentams, statulėlėms.

7(L). Įkvepiamo oro tūris V(oro) = 3,5 l x 16 min^{-1} x 60 min = 3360 litrų.
Įkvepiamo deguonies tūris $V(O_2)$ = 3360 l x 0,21 = 705,6 litrų.
Įkvepiamo deguonies kiekis $n(O_2)$ = 705,6 l: 22,4 l/mol = 31,5 mol.
Įkvepiamo CO_2 tūris $V(CO_2)$ = 3360 l x 0,00035 = 1,176 litro.
Įkvepiamo CO_2 kiekis $n(CO_2)$ = 1,176 l: 22,4 l/mol = 0,0525 mol.
Iškvepiamo deguonies tūris $V(O_2)$ = 3360 l x 0,15 = 504 litrai.
Iškvepiamo deguonies kiekis $n(O_2)$ = 504 l: 22,4 l/mol = 22,5 mol.
Iškvepiamo CO_2 tūris $V(CO_2)$ = 3360 l x 0,06 = 201,6 litro.
Iškvepiamo CO_2 kiekis $n(CO_2)$ = 201,6 l: 22,4 l/mol = 9 mol.
Per 1 val. sunaudoto O_2 tūris $V(O_2)$ = (705,6 – 504) l = 201,6 litro.
Per 1 val sunaudoto O_2 kiekis $n(O_2)$ = (31,5 – 22,5) mol = 9 mol.
Per 1 val pagaminto CO_2 tūris $V(CO_2)$ =(201,6 –1,176) l = 200,4 litro.
Per 1 val pagaminto CO_2 kiekis $n(CO_2)$ = (9,0 – 0,0525) mol = 8,95 mol.

Apskaičiuoti sunaudoto O_2 ir išsiskyrusio CO_2 kiekiai moliais yra beveik lygūs ir atitinka gliukozės oksidacijos lygtį.

m g 9 mol 9 mol



$C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O$ + 2808 kJ

180 g 6 mol 6 mol

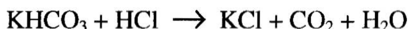
m(gliukozės) = (9 mol/6 mol) 180 g = 270 g

q = (9 mol/6 mol) 2808 kJ=4212 kJ

8(L). Laikykime, kad įpilto 5 % $KHCO_3$ tirpalo masė yra x g. Tada tame tirpale yra 0,05 x g $KHCO_3$.

Apskaičiuosime, kokia masė HCl sureaguoja su x g 5 % $KHCO_3$ tirpalo, ir kokia išsiskyrusių CO_2 dujų masė.

0,05 x m_1 m_2



$KHCO_3 + HCl \longrightarrow KCl + CO_2 + H_2O$

100 g 36,46 g 44 g

m_1 = (36,46 g 0,05 x g)/ 100 g = 0,01823 x g HCl

m_2 = (44 g 0,05 x g)/ 100 g = 0,022 x g CO_2

HCl masė pradiniame tirpale m(HCl) = 200 g x 0,10 = 20 g.

Nesureagavusios HCl masė m_3(HCl) = (20 – 0,01823 x) g

Po sumaišymo gauto tirpalo masė

m(tirpalo) = (200 + x – 0,022 x) g = (200+ 0,978 x) g

HCl masė dalis gautame tirpale 10 %: 2 = 5 % arba 0,05

w(HCl) = m_3(HCl)/ m(tirpalo) 0,05 = (20 – 0,01823 x)/(200 + 0,978 x)

0,0489 x + 0,01823 x = 20-10

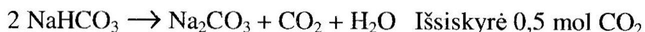
0,068 x = 10

x = 149 g 5 % $KHCO_3$ tirpalo

9(L). Tarkime, kad mišinyje buvo 1 mol $NaHCO_3$ ir x mol Na_2CO_3

Kaitinamas skyla tik $NaHCO_3$.

1 mol 0,5 mol 0,5 mol


$2\ NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ Išsiskyrė 0,5 mol CO_2

2 mol 1 mol 1 mol

Sausame likutyje yra (0,5 + x) mol Na_2CO_3, kurį paveikus
HCl pertekliumi išsiskirs

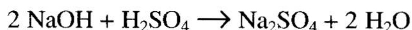
(0,5 + x) mol (0,5 + x) mol


$Na_2CO_3 + 2\ HCl \longrightarrow 2\ NaCl + CO_2 + H_2O$ gauta (0,5+x) mol CO_2

1 mol 1 mol

Pagal sąlygą išsiskyrusių CO_2 dujų tūriai yra susieti lygtimi $V_1 = 0,8\ V_2$.
Tokia pačia lygtimi yra susiję ir išsiskyrusio CO_2 kiekis moliais $n_1 = 0,8\ n_2$
Todėl 0,5 mol = 0,8 (0,5 + x) mol; 0,8 x = 0,5 – 0,4; 0,8 x = 0,1;
x = 0,125 mol Na_2CO_3
Mišinio sudėtis 1,00 mol x 84 g mol = 84 g $NaHCO_3$.
0,125 mol x 106 g mol = 13,25 g Na_2CO_3
Iš viso 97,25 g mišinio
$w(NaHCO_3)$= (84 g /97,25 g) = 0,864 $w(Na_2CO_3)$ = (13,25 g/ 97,25 g) = 0,136

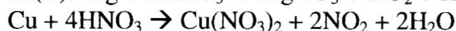
10(L). Reaguojant šarmui su rūgštimi


$2\ NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$

2 mol 1 mol 1 mol

neutralų tirpalą gausime tada, kai 2 mol NaOH sureaguos su 1 mol H_2SO_4.
Dėl to hidroksido tirpale turi būti 2 mol x 40 g/mol = 80 g NaOH,
o rūgšties tirpale turi būti 1 mol x 98 g/mol = 98 g H_2SO_4.
Reikalinga 20 % NaOH tirpalo masė 80 g: 0,20 = 400 g.
Reikalinga 10 % H_2SO_4 tirpalo masė 98 g: 0,10 = 980 g
Iš viso bus gauta (400 + 980) g = 1380 g tirpalo
Sumaišius tirpalus masių santykiu 400 g: 980 g = 1: 2,45 terpė bus neutrali.
Sumaišius tirpalus susidarys 1 molis Na_2SO_4 t. y 142 g
Ištirpusios medžiagos masės dalis tirpale lygi $w(Na_2SO_4)$ = 142 g/ 1380 g = 0,103 arba 10,3 %.

11(L). 
$Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$


$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$


$AgNO_3 + KSCN \rightarrow AgSCN + KNO_3$


$Fe(NO_3)_2 + 2KSCN \rightarrow Fe(SCN)_2NO_3 + 2KNO_3$

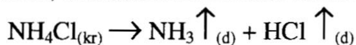
n(Ag)=0,0020 mol
m(Ag)=0,2160 g
w(Ag)= 72%
m(Cu)= 0,0840 g
n(Cu) =0,00132 mol
Su sidabru sureagavo 0,0040 mol HNO_3

Su variu sureagavo 0,0053 mol HNO_3
Iš viso sureagavo azoto rūgšties 0,0093 mol
Tirpale buvo 4,347 g (0,0690 mol) azoto rūgšties
Nesureagavusios liko 0,0597 mol HNO_3.

12(L). Amonio chlorido garų molinė masė M=0,9224x29 g/mol = 26,75 g/mol

$M(NH_4Cl)$ = 53,5 g/mol, yra 2 kartus didesnė už jo garų molinę masę.

Tai rodo, kad sublimuodamasis amonio chloridas termiškai skyla

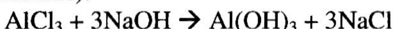


$NH_4Cl_{(kr)} \rightarrow NH_3\uparrow_{(d)} + HCl\uparrow_{(d)}$

Amonio chlorido garus sudaro amoniako ir vandenilio chlorido dujų mišinys moliniu santykiu 1: 1. Tokio mišinio vidutinė molinė masė yra 26.75 g/mol.

13(L). $M(MgSO_4{\cdot}7H_2O)$ = 120+126=246 g/mol
$M(SO_4^{2-})$ = 96 g/mol
$n(MgSO_4) = n(MgSO_4{\cdot}7H_2O)$ = 111 g/246 g/mol = 0,4512 mol
a) c= 0,4512 mol/0,500 l = 0,902 mol/l
b) m(tirpalo) = 1,10 g/ml · 500 ml = 550 g
$m(MgSO_4)$ = 0,4512 mol · 120 g/mol = 54,1 g
w= 54,1 g ·100%/550 g = 9,84%
c) 1 ml tirpalo yra 0,000902 mol arba 0,902 mmol SO_4^{2-}
$m(SO_4^{2-})$= 0,000902 mol · 96 g/mol = 0,0866 g = 86,6 mg

14(L). A mėgintuvėlyje buvo $AlCl_3$. Pradžioje susidaro $Al(OH)_3$ nuosėdos, tačiau pripylus hidroksido perteklių $Al(OH)_3$ sureaguoja (nes aliuminio hidroksidas amfoterinis):

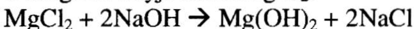


$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NaCl$



$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$

B mėgintuvėlyje buvo kalio chloridas (nereaguoja)
C mėgintuvėlyje buvo $MgCl_2$:



$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NaCl$

15(L). $A_r(Si)$= 0,2·27,977 + 0,8·29,974=29,575

16(L). $2Na_2CO_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4NaNO_2 + 2CO_2$
$n(Na_2CO_3)$ = 0,250 mol/l · 0,8 l = 0,2 mol
n(NO) = 8,0645 l / 22,4 l/mol = 0,36 mol
$n(O_2)$=10 g /32 g/mol =0,3125 mol
Na_2CO_3 ir O_2 yra perteklius (0,3125/1 > 0,2/2 > 0,36/4)
Skaičiuojame pagal NO. $NaNO_2$ teoriškai galėtų susidaryti 0,36 mol, bet atsižvelgiant į išeigą:
0,36 mol x·0,8 = 0,288 mol $NaNO_2$

17(L). 
$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$

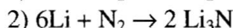
0,112 l/22,4 l = 0,005 mol x 34 x 2 = 0,34 g H_2O_2

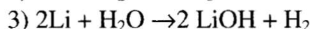
w $[H_2O_2]$ = 0, 34/10 x 100 = 3,4 %

Katalizatoriai - metalų oksidai, (pavyzdžiui, MnO_2), metalų jonai ir jų kompleksai, (pavyzdžiui, hemas), fermentai (pavyzdžiui, katalazė).

18(*L*).


1) $4Li + O_2 \rightarrow 2\ Li_2O$

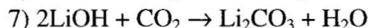

2) $6Li + N_2 \rightarrow 2\ Li_3N$

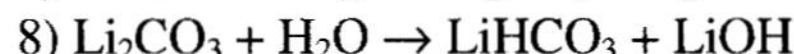

3) $2Li + H_2O \rightarrow 2\ LiOH + H_2$


4) $Li_2O + H_2O \rightarrow 2\ LiOH$


5) $Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3$

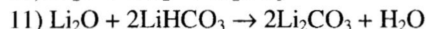

6) $6LiOH + CO_2 \rightarrow LiHCO_3$


7) $2LiOH + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3 + H_2O$

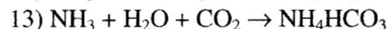

8) $Li_2CO_3 + H_2O \rightarrow LiHCO_3 + LiOH$

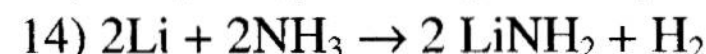

9) $LiHCO_3 + LiOH \rightarrow Li_2CO_3 + H_2O$


10) $Li_2O + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3$


11) $Li_2O + 2LiHCO_3 \rightarrow 2Li_2CO_3 + H_2O$


12) $NH_3 + LiHCO_3 \rightarrow LiNH_4CO_3$


13) $NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NH_4HCO_3$


14) $2Li + 2NH_3 \rightarrow 2\ LiNH_2 + H_2$


15) $2Li + H_2 \rightarrow 2LiH$

19(L). M(HCl) = 1 + 35,45 = 36,45 g/mol

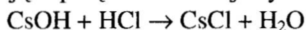
M(CsOH) = 132,91 + 16 + 1 = 149,91 g/mol.

Kadangi M(HCl) << M(CsOH), tai ρ(HCl tirpalo) << ρ(CsOH tirpalo).

Sumaišyta po 100 g abiejų tirpalų, tačiau V = m/ρ,

todėl V(HCl tirpalo) > V(CsOH tirpalo)

Abiejų tirpalų koncentracijos yra lygios – po 1 mol/l.


$CsOH + HCl \rightarrow CsCl + H_2O$

V(HCl tirpalo) > C V(CsOH tirpalo)

n(HCl) > n(CsOH)

HCl yra perteklius ir po reakcijos tirpalo terpė bus rūgšti.

20(L). 100 g mišinio yra 96,73 g chloro ir 3,72 g vandenilio.

n(Cl) = 96,73 g / 35,453 g/mol = 2,7284 mol = n(vandenilio)

$n_1(^1H) + n_2(^2D) = n$ $n_1 + n_2 = 2,7284$ $n_1 = (2,7284 - n_2)$

$n_1\ 1 + n_2\ 2 = 3,27$ g $1n_1 + 2n_2 = 3,27$

$(2,7284 - n_2) + 2n_2 = 3,27$

$n_2 = 0,5416$ mol $(^2D) = n_2$ mol (^2DCl)

$m(^2DCl) = 0,5416$ mol (2+35,453) g/mol = 20,2845 g

$w(^2DCl) = 20,2845 / 100 = 0,202$ arba 20,2 %

21(L). $M_r(Pb(NO_3)_2) = 207 + (14 + 3\ 16)\ 2 = 331$
$m(Pb(NO_3)_2) = 50$ ml 1,32 g/ml 0,15 = 9,9 g
$n(Pb(NO_3)_2) = 9,9$ g / 331 g/mol = 0,03 g
$Pb(NO_3)_2$ kiekis tirpale sumažėjo 3 kartus, taigi tirpale liko 0,01 mol
Ir sureagavo 0,02 mol $Pb(NO_3)_2$.

0,02mol 0,02 mol 0,02 mol

Vyko reakcija $Fe + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb + Fe(NO_3)_2$
Sureagavusios geležies masė m(Fe) = 0,02 mol 56 g/mol = 1,12 g
Išsiskyrusio švino masė:
m(Pb) = 0,02 mol 207 g/mol = 4,14 g
Po bandymo plokštelės masė $m_2 = m_1 - m(Fe) + m(Pb)$, $m_2 = 8,0 - 1,12 + 4,14 = 11,02$ g

22(L). $M(BaCl_2)$ =208,3 g/mol
$M(BaCl_2\ 2H_2O)$ =244,3 g/mol
250 g 2,28: 100 = 5,7 g netirpių priemaišų.
$m(BaCl_2\ 2H_2O)$ = 250 g – 5,7 g = 244,3 g
$n(BaCl_2\ 2H_2O)$ = 244,3 g: 244,3 g/mol = 1 mol
Jame yra 1 mol $BaCl_2$ ir 2 mol H_2O
$m(BaCl_2)$ = 1 mol 208,3 g/mol = 208,3 g
$m(H_2O)$ = 2 mol 18 g/mol = 36 g

45 g $BaCl_2$ ištirpsta 100 g vandens
208,3 g $BaCl_2$ ištirpsta (x + 36) g vandens

$x + 36 = (100 \cdot 208,3)/ 45- = 462,89$
x = 462,89 – 36 = 426,89 g vandens
Kristalhidračiui ištirpinti reikalingas vandens tūris
V = 426,89 g: 1 g/ml = 426,89 ml

23(L). Per metus iškritusių kritulių vandens tūris
$V(H_2O) = 65300\ 10^6\ m^2\ 0,6\ m = 39180\ 10^6\ m^3 = 39180\ 10^9$ litro
$2\ SO_2 + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2SO_4$
1 mol 1 mol
$n(H_2SO_4) = n\ (SO_2) = (96000\ 10^6\ g)/ 64$ g/mol = $1500\ 10^6$ mol
$m(H_2SO_4) = 1500\ 10^6$ mol 98 g/mol = $147000\ 10^6$ g = $147000\ 10^9$ mg
$C(H_2SO_4) = (147000\ 10^9\ mg)/ (39180\ 10^9$ litro)= 3,752 mg/L

24(L). M_r(NaOCl)=23+16+35,45=74.45
$M_r(OCl^-) = 16 + 35,45 = 51,45$
$M_r(Cl^+) = 35,45$
Skaičiuosime 100 g prekybinio NaOCl tirpalo
Firma A:
74,45 g NaOCl yra 51,45 g OCl^- ir 35,45 g Cl^+

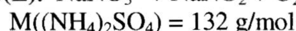
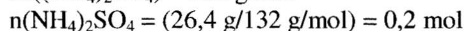
x g NaOCl yra 10,00 g OCl^- ir y g Cl^+
x = (74,45 g /51,45 g) 10 g = 14,47 g (%) NaOCl
ir y = (35,45 g /51,45 g) 10 g =6,89 g (%) Cl^+
Firma B:
74,45 g NaOCl yra 51,45 g OCl^- ir 35,45 g Cl^+
x g NaOCl yra y g OCl^- ir 7,00 g Cl^+
x = (74,45 g / 35,45 g) 7 g = 14,7 g (%) NaOCl
ir y = (51,45 g / 35,45 g) 7 g =10,16 g (%) OCl^-
Firma C:
74,45 g NaOCl yra 51,45 g OCl^- ir 35,45 g Cl^+
14,00 g NaOCl yra x g OCl^- ir y g Cl^+
x = (51,45 g /74,45 g) 14 g = 9,675 g (%) OCl^-

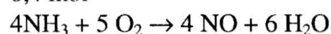
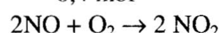
Firma	w(NaOCl) %	w(OCl) %	w(Cl^+) %	Patarimas
A	14,47	10	6,69	Nepirkti
B	14,7	10,16	7,00	Pirkti
C	14.00	9,675	6,67	Nepirkti

ir y = (35,45 g /74,45 g) 14 g =6,67 g (%) Cl^+
Taigi daugiausia aktyvaus choro yra firmos B produkte.

25(L). x mol x mol

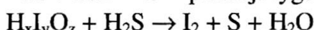
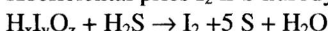
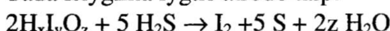
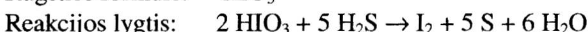
$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$
Gauto tirpalo tūris V litrų. Išsiskyrusių CO_2 dujų tūris 2V litrų.
Gauto tirpalo molinė koncentracija C mol/l, jame yra x = C mol/l V l = CV mol NaCl.
Išsiskyrė x = 2V l: 22,4 l/mol = 0,0893V mol CO_2 dujų.
Tokiu būdu CV = 0,0893V, ir C = 0,0893 mol/l.

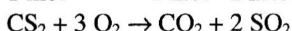
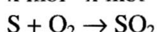
26(L). $NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + O_2\uparrow$ Dujos A yra deguonis

$M((NH_4)_2SO_4) = 132$ g/mol

$n(NH_4)_2SO_4 = (26,4$ g/132 g/mol) = 0,2 mol
0,2 mol 0,4 mol

$(NH_4)_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ NH_3\uparrow + 2\ H_2O$
Dujos B yra amoniakas
0,4 mol

$4NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$
0,4 mol

$2NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$
Dujos C yra azoto(IV)oksidas
0,4 mol

$4NO_2 + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ HNO_3$
$m(NO_2)$ = 0,4 mol 46 g/mol = 18,4 g

$m(HNO_3)$ = 0,4 mol 63 g/mol = 25,2 g
$w(HNO_3)$ = (25,2 g /500 g + 18,4 g) =0,0486 arba 4,86 %

27(*L*).Reakcijos metu susidaro vanduo, todėl rūgštis turi deguonies.
Tos rūgšties formulė yra $H_xI_yO_z$
$M_r(H_xI_yO_z) = 1x + 127y + 16z = 176$
Indeksai x, y ir z yra sveiki skaičiai,
todėl y = 1, nes 2y = 2 127 = 254 ir 254 >176
Tada 1x + 16z = 176 – 127 = 49
1x + 16z = 49   pirmoji lygtis

$H_xI_yO_z + H_2S \rightarrow I_2 + S + H_2O$
Koeficientai prieš I_2 ir S nurodyti sąlygoje ir yra 1 ir 5.

$H_xI_yO_z + H_2S \rightarrow I_2 + 5\ S + H_2O$
Tada išlyginta lygtis atrodo taip:

$2H_xI_yO_z + 5\ H_2S \rightarrow I_2 + 5\ S + 2z\ H_2O$
Abiejose lygties pusėse išlyginame H atomų skaičių.
2x + 5 2 = 2z 2
2z – x = 5   antroji lygtis
Sudarome lygčių sistemą x + 16z = 49
2z – x = 5 ⇒ x = 2z – 5
2z – 5 +16z = 49
18z = 54, z = 3
x = 1
Rūgšties formulė: HIO_3
Reakcijos lygtis:

$2\ HIO_3 + 5\ H_2S \rightarrow I_2 + 5\ S + 6\ H_2O$

28(L). $k = V(SO_2)/ V(CO_2) = n(SO_2)/ n(CO_2$
Degant tirpalui sudega ir tirpiklis ir ištirpusi medžiaga.
Paėmus tiek tirpalo, kad jame būtų 1 molis tirpiklio,
medžiagų kiekiai bus tokie:
1 mol   1 mol   2 mol

$CS_2 + 3\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ SO_2$
x mol   x mol

$S + O_2 \rightarrow SO_2$
ir k = [(2 + x) mol]/ [1 mol] ⇒ k =2 + x ⇒ x = k – 2
Tada tirpinio masė (k – 2) mol 32 g/mol = (k – 2) 32 g S
Tirpiklio masė   1 mol 76 g/mol = 76 g CS_2
Tirpinio masės dalis tirpale
w(S) = [(k-2) 32]/[(k – 2) 32 +76] ⇒ w(S) = (8 k – 16)/(8 k + 3)
Pagal sąlygą sieros masės dalis tirpale gali kisti nuo 0 iki 24 %,
o santykis k gali kisti nuo 2 iki 2,75, nes: (100 – 24)% sudaro 76 g
24 % sudaro y g
y = 76 24:76 = 24 g

x = 24 g: 32 g/mol = 0,75 mol S

k = 2 + x = 2 + 0,75 = 2,75

Sudarome skaitinių duomenų lentelę

Kai k = 2,0, tai w(S) = (8 2,0 – 16): (8 2,0 + 3) = 0,000 arba 0,0 %

Kai k = 2,2, tai w(S) = (8 2,2 – 16): (8 2,2 + 3) = 0,078 arba 7,8 %

Kai k = 2,4, tai w(S) = (8 2,4 – 16): (8 2,4 + 3) = 0,144 arba 14,4 %

Kai k = 2,6, tai w(S) = (8 2,6 – 16): (8 2,6 + 3) = 0,202 arba 20,2 %

Kai k = 2,75, tai w(S) = (8 2,75 – 16): (8 2,75 + 3) = 0,240 arba 24,0 %

29(L). w(U)=100– 32,47 = 67,53

x: y = 67,53/235 = 32,47/19

x: y = 0,2874: 1,7089

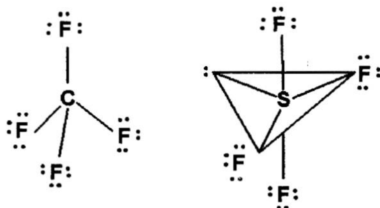
x: y = 1: 6

Urano fluorido formulė UF_6

Jo viename molyje yra 6 mol 19 g/mol =114 g fluoro, kas sudaro 32,47 %,

ir 1 mol urano, kurio masė A g, kas sudaro 67,53 %.

A=114g67,53:32,47=237,09g/mol

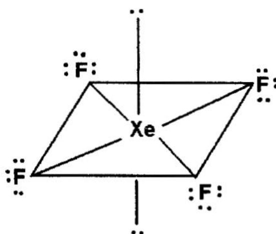


1. Bendras valentinių elektronų skaičius:

CF4 4 + 4•7= 32

SF4 6 + 4•7 = 34

XeF4 8 + 4•7 = 36



1 molyje urano yra z mol ^{235}U ir (1-z) mol ^{238}U.

z mol 235 g/mol +(1-z)mol 238 g/mol = 1 mol 237,09 g/mol

235z – 238z = 237,09 – 238

3z = 0,91

z = 0,3033 arba 30,33 % ^{235}U

ir (1 – 0,3033) = 0,6967 arba 69,67 % ^{238}U.

Iš vamzdžio išėjusiame mišinyje urano izotopų molinis santykis yra $n(^{235}U)/n(^{238}U)$= 0,3033/0,6967 = 0,43534

30(*L*).

Sudarę Liuiso formules įsitikiname, kad:

Anglies atomas CF_4 molekulėje sudaro 4 kovalentinius ryšius ir neturi laisvųjų elektronų porų. Keturi ryšiai išsidėsto **tetraedriškai**. Nors kiekvienas ryšys yra polinis, visa molekulė – **nepolinė**. Taip yra todėl, kad ryšiai kompensuoja vienas kito polingumą.

SF_4 molekulėje siera turi ne tik keturias bendrąsias elektronų poras, bet ir vieną laisvąją. Penkios elektronų poros išsidėsto dvigubos trikampės piramidės

pavidalu (žr. piešinį). Šiuo atveju S—F ryšiai išsidėsto taip, kad jų polingumas nekompensuoja vienas kito (viename "šone" F atomų daugiau, nei kitame). Dėl ryšių išsidėstymo būdo SF_4 molekulė yra **polinė**. Toks atomų išsidėstymas, koks yra SF_4 molekulėje, vadinamas **sūpuoklių** forma.

XeF_4 molekulėje Xe atomas turi keturias bendras elektronų poras (su F atomais) ir dvi laisvąsias elektronų poras. Šešios elektronų poros, kad būtų toliausiai viena nuo kitos, išsidėsto oktaedro forma. Be to, laisvosios elektronų poros išsidėsto viena prieš kitą. Todėl Xe ir F atomai išsidėsto sudarydami kvadratą. Molekulės forma – **kvadratas**. Poromis vienas prieš kitą išsidėstę Xe—F ryšiai kompensuoja vienas kito polingumą, todėl visa molekulė yra **nepolinė**.

Molekulių polingumas turi įtakos jų tarpmolekulinės sąveikos jėgoms, tirpumui. Tarp polinių molekulių pasireiškia stipresnės tarpmolekulinės traukos jėgos, todėl tokių medžiagų aukštesnė lydimosi ir virimo temperatūra. Polinės medžiagos geriau tirpsta poliniuose tirpikliuose.



31(*L*). $KH + H_2O \to KOH + H_2$.

3,2 mg KH yra $8*10^{-5}$ molio.

10 l inde susidariusio KOH koncentracija buvo $8*10^{-6}$ M.

Matavimo kolbutėje KOH koncentracija buvo $8*10^{-8}$ M.

Nusistojus pusiausvyrai, H^+ ir OH^- jonai tirpale atsiras jonizuojantis kalio hidroksidui (pilnai) ir vandeniui (iš dalies):



$$KOH \to K^+ + OH^- \qquad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Be to, jų koncentracijų sandauga 25° C temperatūroje yra pastovus dydis: $[OH^-] * [H^+] = 10^{-14}$. Atsižvelgdami į tai, kad H^+ jonai atsiras tik vandens jonizacijos dėka, o jai vykstant susidaro vienodi H^+ ir OH^- kiekiai, galime sudaryti ir išspręsti lygčių sistemą:

$[OH^-] = [H^+] + 8*10^{-8}$

$[OH^-] * [H^+] = 10^{-14}$

Tuomet $OH^-] = 10^{-14}/[H^+]$ $\quad 10^{-14}/[H^+] = [H^+] + 8*10^{-8}$

$[H^+]^2 + 8*10^{-8}*[H^+] - 10^{-14} = 0$

Išsprendę gautą kvadratinę lygtį randame:

$[H^+] = -0,4*10^{-7} \pm 1,077*10^{-7} = 0,677*10^{-7}$ M.

$[OH^-] = 10^{-14}/[H^+] = 1,477*10^{-7}$ M.

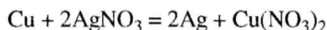
$[K^+] = [KOH] = 8*10^{-8} = 0,8*10^{-7}$ M.

Galime patikrinti tirpalo elektrinio neutralumo sąlygą:

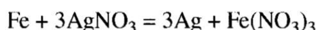
$[H^+] + [K^+] = 0,677*10^{-7}$ M $+ 0,8*10^{-7}$ M $= 1,477*10^{-7}$ M $= [OH^-]$.

$pH = -\log[H^+] = 7,17$.

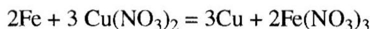
32(L). Atliekant bandymus galima buvo stebėti tokias reakcijas:



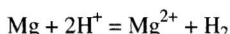
$Cu + 2AgNO_3 = 2Ag + Cu(NO_3)_2$



$Fe + 3AgNO_3 = 3Ag + Fe(NO_3)_3$



$2Fe + 3\ Cu(NO_3)_2 = 3Cu + 2Fe(NO_3)_3$



$Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2$

Taigi:

Cu reguoja su 1 tirpalu, Fe reguoja su 2 tirpalais, Mg reguoja su 3 tirpalais, Ag su niekuo nereguoja.

$AgNO_3$ tirpalas reaguoja su 3 metalais, $Cu(NO_3)_2$ tirpalas reaguoja su 2 metalais, $Fe(NO_3)_3$ tirpalas reaguoja su 1 metalu, $Mg(NO_3)_2$ tirpalas su niekuo neraguoja.

Lentelėje turi būti:

tuščias stulpelis, stulpelis su vienu "+", stulpelis su dviem "+", stulpelis su trim "+"; tuščia eilutė, eilutė su vienu "+",eilutė su dviem "+",eilutė su trim "+".

Iš duotų skiaučių galima atstatyti tik vieną lentelę, tenkinančią šią sąlygą:

25 lentelė

	A	B	C	D
1	-	-	+	+
2	-	-	-	-
3	-	-	-	+
4	-	+	+	+

A – Ag; B – Cu; C – Fe; D – Mg.

1 – $Cu(NO_3)_2$; 2 – $Mg(NO_3)_2$; 3 – $Fe(NO_3)_3$; 4 – $AgNO_3$.

Informacijos neteikia du langeliai: A3 ir A4, todėl juos ištrynus, lentelės turinį atstatyti galima.

Pagal išvaizdą galima atskirti Cu, $Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$. Minimalių bandymų seka galėtų būti tokia: į $Cu(NO_3)_2$ tirpalą įmetame du metalus, jei jie abu reaguoja, tai likęs trečias yra Ag, jei nereaguoja vienas iš įmestų – jis yra Ag. Į vieną nežinomą tirpalą įmetame Cu, jei vyksta reakcija tai tirpale yra $AgNO_3$, priešingu atveju tirpale yra $Mg(NO_3)_2$. Vieną iš dviejų nežinomų metalų metame į $Fe(NO_3)_3$ tirpalą, iš to ar reakcja įvyko, galime pasakyti kokį metalą įmetėme (Fe ar Mg). Taigi minimalus bandymų skaičius yra 4.

33(L). 
1) $NH_3 \rightarrow HNO_3$

1 mol 1 mol

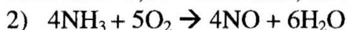
$n(NH_3)$ = 50 kg / 17 g/mol = 2941 mol

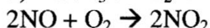
$n_{teorinis}(HNO_3)$ = 2941 mol.Realiai HNO_3 bus gauta 2941 mol ·0,8 = 2353 mol


$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$

2941 mol 2353 mol

NH_3 yra perteklius. NH_4NO_3 teoriškai galima gauti 2353mol. Realiai gauta: 2353 mol · 0,97 = 2282 mol, tai sudaro 2282 mol · 80 g/mol = 183 kg


2) $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$


$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$


$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$ arba $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$

3) Žemesnėje temperatūroje (apie 200 °C) amonio nitratas skyla:


$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$

Aukštesnėje temperatūroje (apie 300 °C ir aukštesnėje) amonio nitratas skyla:


$2NH_4NO_3 \rightarrow 2N_2 + O_2 + 4H_2O$

Ši reakcija gali baigtis sprogimu. Ypač jei ją sukelia detonacija (kitų sprogstamųjų medžiagų sprogimas).

4) $pV=nRT$

n= 100 kg / 17 g/mol = 5882 mol

R= 8,31 Pa·m^3/mol·K

p= 101325 Pa/atm ·500 atm = $5{,}066 \cdot 10^7$ Pa

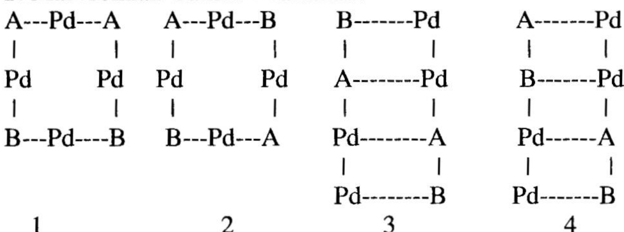
T= 273 + 450=723 K

V= nRT/p = 0,698 m^3 = 698 litrai.

34(L). Iš nitratų skaičiaus matosi, kad yra 4 paladžio jonai (kiekvienas su viena etilendiamino molekule vidinėj koordinacijos sferoj ir dviem nitrato ligandais). Tada is reagentų santykio 2:1:1 aisku, kad 4 Pd yra sujungti dviejų A ir dviejų B. Molekulinė masė tai patvirtina. Galimi du atvejai:

1. Linijinės struktūros, pvz: Pd-A-Pd-A-Pd-B-Pd-B. Bet šiuo atveju galinio dipiridilo B vienas iš azoto atomų nieko nekoordinuoja, be to Pd, esantis priešingame gale, turi vieną nepakeistą nitratą vidinėje koordinacinėje sferoje. Vadovaujantis chemine logika taip negali būti- kodėl vienas iš aštuonių vienodų nitratų yra nepavaduotas?

2. Makrociklai. Galimi 4 variantai:



Kuris iš šitų 4 susidaro, galima nustatyti iš papildomos sąlygos, kad visų Pd^{2+} ligandai yra vienodi, tai leidžia atmesti 1 ir 4. Reakcijoje susidaro katenanas 3.

35(*L*).

a) Įdėta x mol $CaCO_3$



$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$

x mol 2x mol x mol

100x g 73x g 44x g

m(naujojo tirpalo) = 200 + 100x – 44x

Pradiniame tirpale HCl buvo 30 g.

Pasibaigus reakcijai HCl lieka 30 – 73x

$0{,}0549 = \dfrac{30 - 73x}{200 + 100x - 44x}$ x= 0,25 mol, t.y. 25 g $CaCO_3$.



2) $HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$

HCl liko 30 – 73x = 30 – 18,25 = 11,75 g. Tai sudaro 0,322 mol.

KOH reikia irgi 0,322 mol.

c= n/V; V=n/c = 0,322 mol/0,45 mol/l = 0,716 l = 716 ml.

36(L).

Apskaičiuojame vienos akutės tūrį:

visos plėvelės tūris: V = $1 cm^2 \cdot 0{,}001$ cm = 0,001 ml (duotas plotas 1 cm^2 ir storis 10 μm).

Bendras akučių tūris V_{ba} = 0,001 ml · 0,12 = 0,00012 ml (duotas poringumas 12%)

Vienos akutės tūris V_a = 0,00012 ml / $6{*}10^{10}$ = $2{*}10^{-15}$ ml.

Apskaičiuojame vienos akutės diametrą:

Sąlygoje nurodyta, kad akutė yra taisyklingo cilindro formos, vadinasi jos tūris $V_a = l \cdot \pi \cdot r^2$,

iš čia $r^2 = V_a / (\pi \cdot l)$ = $2{*}10^{-15}$ ml / (π · 0,001 cm) = $6{,}37{*}10^{-13}$ cm^2,

r = $7{,}98{*}10^{-7}$ cm ir d (diametras) = $1{,}596{*}10^{-6}$ cm = 15,96 nm

Apskaičiuojame bendrą nusodintą Cu kiekį vienoje akutėje: kadangi žinome Cu^{2+} jonų koncentraciją ir tirpalo tūrį, randame visą Cu kiekį, nusodintą 1 cm^2 ploto plėvelėje.

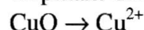
m_{Cu} = $18{,}9{*}10^{-6}$ mol/l · 0,1 l · 63,5 g/mol = 0,00012 g

Vienoje akutėje: m_{Cu} = 0,00012 g / $6{*}10^{6}$ = $2{*}10^{-15}$ g

Apskaičiuojame vienoje akutėje esančio Cu ir CuO mišinio komponentų tūrius:

V_{Cu} = $2{*}10^{-15}$ g · 0,12 / 8,96 g/ml = $2{,}68{*}10^{-17}$ ml (dauginti iš 0,12, nes sąlygoje nurodyta mišinio procentinė sudėtis: Cu - 12%)

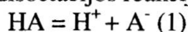
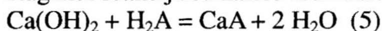
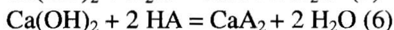
Tirpinant CuO azoto rūgštyje:



$CuO \rightarrow Cu^{2+}$

m_{CuO} = $2{*}10^{-15}$ g · 0,88 · 79,5 g/mol / 63,5 g/mol = $2{,}2{*}10^{-15}$ g

$V_{CuO} = 2,2*10^{-15}$ g / 6,45 g/ml = $3,41*10^{-16}$ ml
Apskaičiuojame akutės užpildymo laipsnį: bendras mišinio tūris
$V = 2,68*10^{-17}$ ml + $3,41*10^{-16}$ ml = $3,68*10^{-16}$ ml
Užpildymo laipsnis = $3,68*10^{-16}$ ml · 100% / $2*10^{-15}$ ml = 18,39%.

37(*L*).
Pažymėjimai:
V_0 - Pradinio tirpalo tūris
c_0 - pradinė rūgšties koncentracija; pH 1,95; $[H^+]_0$=0,0112
c_1 - praskiestos rūgšties koncentracija; pH 2,35; $[H^+]_1$=4,467 10^{-3}
c_2 - tirpalo gauto pridėjus NaOH, rūgšties koncentracija; pH 2,65; $[H^+]_2$=2,239 10^{-3}
c_{Na} - NaOH koncentracija c_{Na}=0.0059*10/13=4.54 10^{-3}
Pradiniame rūgšties tirpale sprendžiant iš pH reikšmės 1,95 greičiausiai vyko tik disociacijos reakcija (jei galėjo vykti kelios reakcijos).

$HA = H^+ + A^-$ (1)
Tada galioja lygtys
$K=([H^+]_0)^2/(c_0-[H^+]_0)$ (2)
$K=([H^+]_1)^2/(c_1-[H^+]_1)$ (3)
$K=[H^+]_2\ ([H^+]_2 + c_{Na})/(c_2-[H^+]_2 - c_{Na})$ (4)
$c_2=10\ c_1/13=0.77\ c_1$
Iš (3) ir (4) galima rasti c_1=4.91 10^{-3} ir K=0.0452
Kadangi $c_1=V_0 c_0/50$
Tada iš (1) lygties galima rasti V_0=17.5; c_0=1.72 10^{-3}.
Rūgšties reakcija su kalcio hidroksidu gali vykti taip:

$Ca(OH)_2 + H_2A = CaA + 2\ H_2O$ (5)

$Ca(OH)_2 + 2\ HA = CaA_2 + 2\ H_2O$ (6)
Tarkime vyko (5) reakcija. Tada susidarė 10^{-2} l*4,91 10^{-3}mol/l = 4,91 10^{-5}mol.
Tada sauso likučio molinė masė 55 g/mol, t.y. galėtų būti CaO.
Susidariusių nuosėdų molinė masė 128 g/mol, ir anijono 88 g/mol.
Šią molinę masę atitinka etano dirūgštis (oksalo) HOOCCOOH.

38(B). $n(HCl) = \dfrac{100{,}0.0.0{,}0300}{36{,}5} = 0{,}0822$ mol

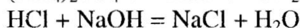
n(NaOH) = 0,00696. 7,5 = 0,0522 mol
$n(NH_3)$ = 0,0822 - 0,0522 = 0,0300 mol
n'(NaOH) = 0,00562. 7,5 = 0,0422 mol
$n'(NH_3)$ = 0,0822 - 0,0422 = 0,0400 mol

$n(SO_4^{2-}) = \dfrac{0{,}467}{233{,}4}.\ 5 = 0{,}0100$mol

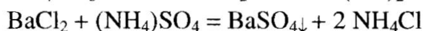
Naudojant $Ba(NO_3)_2$ vietoj $BaCl_2$, jis nepakeičia nuosėdų masės.
Reakcijos:

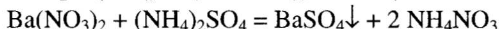
$NH_4NO_3 + NaOH = NaNO_3 + NH_3 + H_2O$

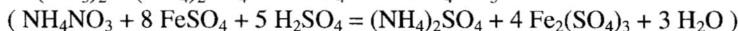

$(NH_4)_2SO_4 + 2\ NaOH = Na_2SO_4 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O$


$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$


$NH_4NO_3 + 4\ Zn + 5\ H_2O = 4\ Zn(OH)_2 + 2\ NH_3$

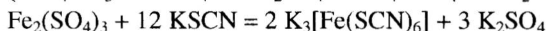

$BaCl_2 + (NH_4)SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2\ NH_4Cl$

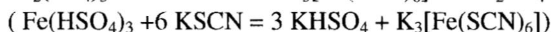

$Ba(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2\ NH_4NO_3$


$(NH_4NO_3 + 8\ FeSO_4 + 5\ H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 4\ Fe_2(SO_4)_3 + 3\ H_2O)$


$2NH_4NO_3 + 2\ FeSO_4 + 2\ H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2\ NO_2\uparrow + Fe_2(SO_4)_3 + 2\ H_2O$


$(NH_4NO_3 + FeSO_4 + 3\ H_2SO_4 = NH_4HSO_4 + NO_2\uparrow + Fe(HSO_4)_3 + H_2O)$


$Fe_2(SO_4)_3 + 12\ KSCN = 2\ K_3[Fe(SCN)_6] + 3\ K_2SO_4$


$(Fe(HSO_4)_3 + 6\ KSCN = 3\ KHSO_4 + K_3[Fe(SCN)_6])$

100 ml tirpalo A sudaro 0,010 mol $(NH_4)_2SO_4$ ir 0,010 mol NH_4NO_3. Jų koncentracijos yra 0,10 mol/l.

39(B). Okside w(Me)= 0,529, $M_E = \frac{52,9.8,0}{47,1} = 8,99$ g/mol

Me(I) = 8,99 g/mol

Me(II) = 17,98, Me(III) = 26,97, Me(IV) = 35,97, Me(V) = 44,95,Me(VI)= 53,94, Me(VII) = 62,93.

M(Me(III))= 26,97 g/mol Al

m(Al)= 0.510. 0,529=0,270 n(Al)=0,010 mol

Δm=1,50 - 0,903 - 0,270 = 0,327 g

$v(H_2)$ = 0,448 - 0,336 = 0,112 L t.y. 0,005 mol arba 0,010 M_E

$M(Me) = \frac{0,327}{0,005} = 65,4$ g/mol Zn $n(Zn) = \frac{0,327}{65,4} = 0,005$ mol

Δm=0,903 - 0,624 = 0,279 g gauname $n(H_2)$ = 0,005 mol

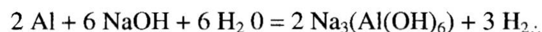
$M(Me) = \frac{0,279}{0,005} = 55,8$ g/mol Fe n(Fe)=0,005 mol

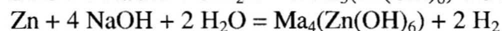
Δm=0,624 - 0,179 = 0,445g. tai atitinka Cu

$n(Cu) = \frac{0,445}{63,54} = 0,007$ mol

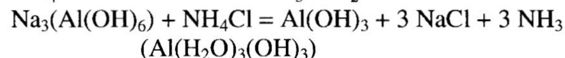
$\rho = \frac{179}{9,27} = 19,3$ g/ml atitinka Au

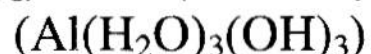
$n(Au) = \frac{0,179}{197,2} = 0,00091$mol


$2\ Al + 6\ NaOH + 6\ H_2\ 0 = 2\ Na_3(Al(OH)_6) + 3\ H_2$

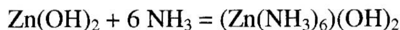

$Zn + 4\ NaOH + 2\ H_2O = Ma_4(Zn(OH)_6) + 2\ H_2$

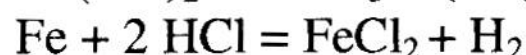

$NH_4 + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O$


$Na_3(Al(OH)_6) + NH_4Cl = Al(OH)_3 + 3\ NaCl + 3\ NH_3$

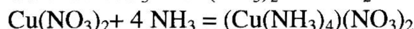

$(Al(H_2O)_3(OH)_3)$


$Na_4(Zn(OH)_6) + 4\ NH_4Cl = 2\ NaCl + Zn(OH)_2 + 4\ NH_3 + 4\ H_2=$


$Zn(OH)_2 + 6\ NH_3 = (Zn(NH_3)_6)(OH)_2$


$Fe + 2\ HCl = FeCl_2 + H_2$

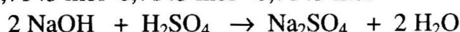

$Cu + 4\ HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_20$

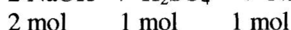

$Cu(NO_3)_2 + 4\ NH_3 = (Cu(NH_3)_4)(NO_3)_2$

40(T). 1. $H_2PO_4^-$; $pK_{2b} = 6.79$;
2. pH 2.46;
3. $f(H_3PO_4) = 8.1\ 10^{-6;}$ $f(H_2PO_4^-) = 0.62$; $f(HPO_4^{2-}) = 0.38$; $f(PO_4^{3-}) = 1.8\ 10^{-6;}$
4. $[Zn^{2+}] = 9\ 10^{-5;}$ $[PO_4^{3-}] = 1.1\ 10^{-10}$

41(L). 1.Alchemikas tyrė ir biologinius ir cheminius reiškinius-biocheminius medžiagų kitimus.
2. Jis kontroliavo tik žemės ir medienos masę, bet nekontroliavo sunaudoto vandens ir oro masės.
Taip pat nekontroliavo oro ir dirvožemio cheminės sudėties pakitimų ir lapų sugertos Saulės šviesos energijos kiekio.
3. Alchemiko eksperimentas buvo tik iš dalies kiekybinis.
4. Augalui įsisavinant ir perdirbant ore esantį CO_2, jo medienoje kaupiasi anglies junginiai, kuriems degimo metu termiškai skylant ir susidaro medžio anglis.
5.Vandenį laikydamas cheminiu elementu alchemikas klydo, tačiau savo bandymu įrodė, kad vanduo tikrai yra bene svarbiausia medienos sudėtinė dalis. Alchemikai net neįtarė, kad oras gali dalyvauti cheminiuose kitimuose (reakcijose), todėl van Helmont į orą nekreipė jokio dėmesio. Taip jis ir gavo klaidingą išvadą, kad mediena susidaro tik iš vandens.

42(L). Po visiškos neutralizacijos susidarė normali druska Na_2SO_4, M=142 g/mol,
ir susikristalizavo jos kristalhidratis, kurio masė 100 g + 130 g = 230 g.
Kaitinant 1,61 g kristalhidračio liko 0,71 g bevandenės druskos, arba
0,71 g: 142 g/mol = 0,005 mol. Tiek pat molių buvo paimta ir kristalhidračio.
Kristalhidračio molinė masė 1,61g: 0,005 mol = 322 g/mol.
Iš viso kristalhidračio susidarė 230 g: 322 g/mol = 0,7143 mol.
2x0,7143 mol 0,7143 mol 0,7143 mol


$2\ NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$


2 mol 1 mol 1 mol

Pradiniuose tirpaluose buvo 0,7143 mol x 98 g/mol = 70 g H_2SO_4
Ir 2 x 0,7143 mol x 40 g/mol = 57,144 g NaOH
Jų masės dalys pradiniuose tirpaluose buvo tokios:
$w(H_2SO_4)$ = 70 g / 100 g = 0,70 arba 70 %
w(NaOH) = 57,144 g / 130 g = 0,44 arba 44 %
Vandens masė 1 molyje kristalhidračio 322 g/mol – 142 g/mol = 180 g/mol
Vandens kiekis 1 molyje kristalhidračio 180 g / 18 g/mol = 10 mol.

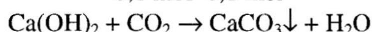
Kristalhidračio formulė $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

43(L). Kristalhidračiui skylant pirmajame plautuve buvo sugertas išsiskiriantis vanduo, o antrajame – anglies(IV)oksidas.

Susidarė 5,4 g: 18 g/mol = 0,3 mol vandens

ir 10 g: 100 g/mol = 0,1 mol $CaCO_3$ nuosėdų.

$$\begin{array}{c} \quad\quad 0{,}1\ \text{mol}\ \ 0{,}1\ \text{mol} \end{array}$$

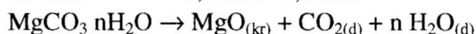


$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$\begin{array}{c} \quad\quad 1\ \text{mol}\ \ 1\ \text{mol} \end{array}$$

Kristalhidračio skilimas vyko pagal lygtį

0.1 mol 0,1 mol 0,3 mol



$$MgCO_3\ nH_2O \rightarrow MgO_{(kr)} + CO_{2(d)} + n\ H_2O_{(d)}$$

1 mol 1 mol n=3 mol

Kristalhidračio formulė $MgCO_3 \bullet 3H_2O$,

jo M = 24,3+12+3x16+3x18= 138,3 g/mol

Suskaidyta kristalhidračio masė 0,1 mol x 138,3 g/ mol = 13,83 g

44(L). KBr masės dalys sočiuosiuose tirpaluose esant 0^oC ir 45^oC temperatūroms

w(KBr) =50 g / (50 + 100) g = 0,3333 arba 33,33 % esant 0^0C

w(KBr) = 80 g /(80 + 100) g = 0,4444 arba 44,44 % esant 45^oC

2 kg tirpalo yra 2000 g x 0,3333 = 666,6 g KBr

ir (2000 - 666,6) g = 1333,4 g vandens

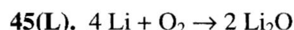
Pridėjus x g KBr, jo masės dalis tirpale bus lygi:

w(KBr) =(666,6 + x) g / (2000 + x) g = 0,4444

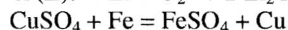
666,6 + x = 888,8 + 0,4444x

0,5556x = 222,2

x = 400 g KBr



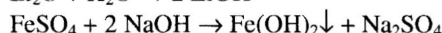
45(L). $4\ Li + O_2 \rightarrow 2\ Li_2O$



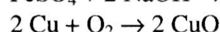
$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$



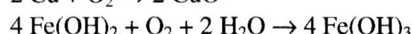
$Li_2O + H_2O \rightarrow 2\ LiOH$



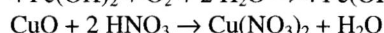
$FeSO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$



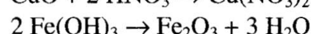
$2\ Cu + O_2 \rightarrow 2\ CuO$



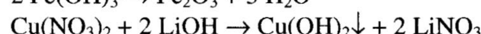
$4\ Fe(OH)_2 + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Fe(OH)_3$



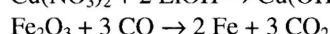
$CuO + 2\ HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$



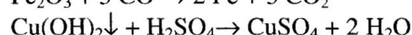
$2\ Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\ H_2O$



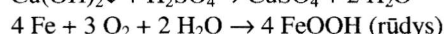
$Cu(NO_3)_2 + 2\ LiOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2\ LiNO_3$



$Fe_2O_3 + 3\ CO \rightarrow 2\ Fe + 3\ CO_2$



$Cu(OH)_2\downarrow + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2\ H_2O$



$4\ Fe + 3\ O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ FeOOH$ (rūdys)

46(L). M(mišinio) = 29 g/mol x 1,38 = 40 g/mol.
Viename molyje dujų mišinio yra x mol H_2 ir (1-x) mol Cl_2.
Tada 1 molio mišinio masė lygi 2 x + 71(1-x) = 40

2x – 71x = 40 – 71
69x = 31
x = 0,45 mol H_2
ir (1-x) = 1 – 0,45 = 0,55 mol Cl_2.

Komponentų tūrio dalys mišinyje yra tokios
0,45 mol x 22,4 l/mol: 1,0 mol x 22,4 l/mol = 0,45 arba 45 tūrio % H_2
0,55 mol x 22,4 l/mol: 1,0 mol x 22,4 l/mol = 0,55 arba 55 tūrio % Cl_2
3,6 litruose dujų mišinio yra 3,6 l x 0,45 = 1,62 litro H_2
ir 3,6 l x 0,55 = 1,98 litro Cl_2
Dujų mišinys su tirpalu reaguoja pagal lygtis:

a x

$Cl_2 + 2\ KBr \rightarrow 2\ KCl + Br_2$ M(KBr) = 119 g/mol
22,4 l 2x119 g

b (26,12-x)

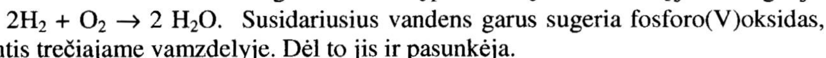
$Cl_2 + 2\ KI \rightarrow 2\ KCl + I_2$ M(KI) = 166 g/mol
22,4 l 2x166 g

$$a = \frac{22{,}4x}{2 \cdot 119} = 0{,}094x \qquad b = \frac{22{,}4\,(26{,}12\ \ x)}{2 \cdot 166} = 1{,}7623 - 0{,}0675x$$

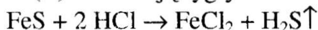
a + b = 1,98
0,094x + 1,7623 – 0,0675x = 1,98
0,0265x = 0,2177
x = 8,22g KBr
ir (26,12 – x) = 26,12 – 8,22 = 17,9 g KI

Jų masės dalys pradiniame tirpale buvo
w(KBr) = 8,2 g: 200 g = 0,041 arba 4,1 %
w(KI) = 17,9 g: 200 g = 0,0895 arba 8,95 %

47(L). P_4O_{10} labai stiprus džioviklis, jis sugeria praktiškai visą vandenį ir dėl to
pasunkėja pirmasis vamzdelis. Vandenilio drėgnumas 3,36 g: 1,12 m^3 = 3,0 g/m^3.

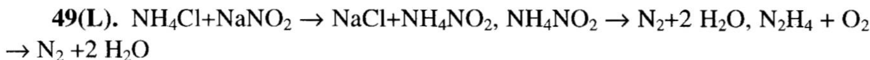
Leidžiant vandenilio ir deguonies mišinį pro karštą katalizatorių jie sureaguoja

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$. Susidariusius vandens garus sugeria fosforo(V)oksidas, esantis trečiajame vamzdelyje. Dėl to jis ir pasunkėja.
Susidarė 3,6 g: 18 g/mol = 0,2 mol vandens
Sureagavo 0,1 mol O_2. Jo tūris (n. s.) 0,1 mol x 22,4 l/mol = 2,24 l
Deguonies priemaišos tūrio dalis 2,24 l: 1,12 10^3 l = 0,002 arba 0,2 %

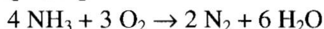
48(L). Reakcijų lygtys

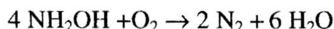

$FeS + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$

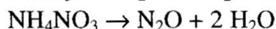

$NaOH + H_2S \rightarrow NaHS + H_2O$

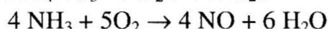
Natrio hidroksido masė tirpale m(NaOH) = 12,5 ml x 1,28 g/ml x 0,25 = 4,0g
Jo kiekis 4,0 g: 40 g/ mol = 0,1 mol.
Pagal reakcijų lygtis n(NaOH) = n(H_2S) = n(FeS) = 0,1 mol
m(FeS) = 0,1 mol x 88 g/mol = 8,8 g.


49(L). $NH_4Cl+NaNO_2 \rightarrow NaCl+NH_4NO_2$, $NH_4NO_2 \rightarrow N_2+2\,H_2O$, $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 +2\,H_2O$


$4\,NH_3 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O$

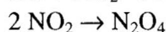

$4\,NH_2OH +O_2 \rightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O$

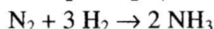

$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2\,H_2O$

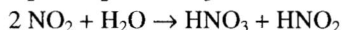

$4\,NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$

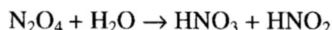

$4\,HNO_3 \rightarrow 4\,NO_2 + O_2 + 2\,H_2O$


$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$


$2\,NO_2 \rightarrow N_2O_4$

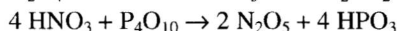

$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$

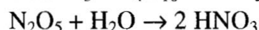

$2\,NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$

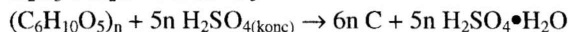

$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$


$2\,NO_2+2NaOH\rightarrow NaNO_3+NaNO_2+H_2O$


$N_2O_4+2NaOH\rightarrow NaNO_3+NaNO_2+H_2O$


$4\,HNO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 2\,N_2O_5 + 4\,HPO_3$


$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_3$


$(C_6H_{10}O_5)_n + 5n\,H_2SO_{4(konc)} \rightarrow 6n\,C + 5n\,H_2SO_4{\bullet}H_2O$

50(L). H_2S sanitarinė norma yra (0,0001 g /100 g) ·1000 ml = 0,001 g/l = 1 mg/l arba 1 g/m^3

Tačiau išvalytame kasyklų vandenyje H_2S gali būti ir šiek tiek mažiau. Nevalytame kasyklų vandenyje yra apie (25 +1) mg/l arba 26 g/m^3 H_2S ir sanitarinė norma viršijama (25 + 1) mg/l / 1 mg/l ≈ 26 kartus.

Kitos kasyklos nevalytam vandeniui susimaišius su upelio vandeniu, jų mišinys turi neviršyti sanitarinės normos.

$Vm^3 \text{ x } 26\ g/m^3 + 65\ m^3 \text{ x } 0{,}2\ g/m^3 = (V + 65)\ m^3 \text{ x } 1\ g/m^3$

$26V - V = 65 - 13$

$25\ V = 52$

$V = 2{,}08\ m^3/s$ nevalyto vandens galima išleisti į upelį

51(L). Kai 5 % padidėja dujų tankis, tai 5% sumažėja jų tūris, ir lieka 95 % buvusio tūrio.

ρ(oro) = 29 g/mol / 22,4 1/mol = 1,295 g/l 1,295 ·(105/100)·22,45·(95/100) = 29


Reakcija vyksta pagal lygtį $3\,O_2 \rightarrow 2\,O_3$

Reakcijos metu deguonies tūris sumažėja 1/3 dalimi arba 33,33 % ir lieka 2/3 ozono.

Ore yra 21 tūrio % deguonies, ir jam visam pavirtus ozonu, tūris sumažėtų 21 %: 3 = 7 %, bet oro tūris sumažėja tik 5 %, todėl ozonu pavirsta tik 5/7 dalys deguonies arba 0,714 dalis.

Ozonatoriuje sureaguoja 21 % x 0,714 = 15 % deguonies, ir susidaro 15 % x 2/3 = 10 % ozono.

Nesureagavusio deguonies lieka (21 – 15) % = 6 %.

Iš ozonatoriaus išėjusio oro sudėtis yra tokia:

78 % N_2 + 6 % O_2 + 10 % O_3 + 1 % Ar = 95 %

Atsižvelgus į oro tūrio sumažėjimą ji bus tokia:

78 x 100: 95 = 82,1 % N_2

6 x 100: 95 = 6,3 % O_2

10 x 100: 95 = 10,5 % O_3

1 x 100: 95 = 1,05 % Ar

Iš viso 99,95 %

52(L). 1) Cu: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$ (tinka ir tokia: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^13d^{10}$)

Cu^+: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$

Cu^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^9$

2) $m(1\text{ Cu atomo}) = \dfrac{64\text{ g/mol}}{6\cdot10^{23}\text{ 1/mol}} = 1{,}07\cdot10^{-22}\text{ g} = 1{,}07\cdot10^{-25}\,kg$

3) Pasirinkime 1 mol Cu (64 g).

Šio Cu kiekio užimamas tūris: $\dfrac{m}{\rho} = \dfrac{64g}{8{,}96\text{ g/cm}^3} = 7{,}14\text{ cm}^3$

1 Cu atomo tūris: $\dfrac{4}{3}\cdot\pi\cdot(128\cdot10^{-10}\text{ cm})^3 = 8{,}78\cdot10^{-24}$ ml

1 mol Cu atomų tūris (be tuštumų): $8{,}78\cdot10^{-24}$ ml · $6\cdot10^{23}$ = 5,27 ml

Vadinasi, tuštumoms tenka 7,14 ml – 5,27 ml = 1,87 ml.

Tai sudaro %: $\dfrac{1{,}87cm^3}{7{,}14cm^3}\cdot100\% = 26{,}2\%$.

4) $3Cu + 8HNO_3$(prask.) → $3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$

X galėtų būti CuO arba $Cu(OH)_2$

Kaitinamas vario(II) nitratas skyla: $2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2$

arba

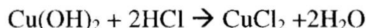
$Cu(NO_3)_2 + 2KOH \rightarrow Cu(OH)_2 + 2KNO_3$

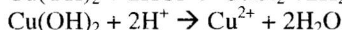
$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$

$CuCl_2$ galima gauti ir iš CuO, ir iš $Cu(OH)_2$

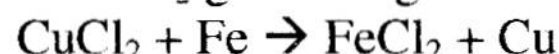
$CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$

$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$

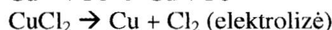

$Cu(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + 2H_2O$

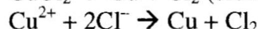

$Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$

Iš $CuCl_2$ gauti Cu galima išstumiant aktyvesniu metalu arba elektrolizuojant:

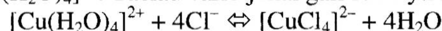

$CuCl_2 + Fe \rightarrow FeCl_2 + Cu$


$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$


$CuCl_2 \rightarrow Cu + Cl_2$ (elektrolizė)


$Cu^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Cu + Cl_2$

5) Žydrą spalvą vario junginių tirpalams suteikia kompleksiniai jonai $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Tačiau vario jonai gali sudaryti kompleksinius jonus ir su chloridais:

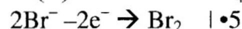

$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^- \Leftrightarrow [CuCl_4]^{2-} + 4H_2O$

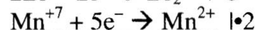
žydras geltonas

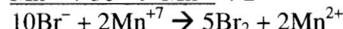
Kai tirpale didelė Cl^- koncentracija, pusiausvyra pasistumia į dešinę, gausėja $[CuCl_4]^{2-}$, kuris tirpalui suteikia geltoną spalvą. Tačiau lieka ir žydrą spalvą suteikiančių $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

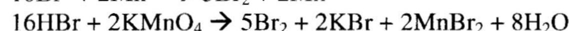
Mėlyna + geltona = žalia


53(L). $HBr + KMnO_4 \rightarrow Br_2 + KBr + MnBr_2 + H_2O$


$2Br^- - 2e^- \rightarrow Br_2 \quad | \cdot 5$

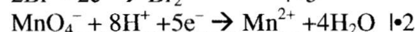

$\underline{Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}} \quad | \cdot 2$

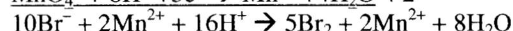

$10Br^- + 2Mn^{+7} \rightarrow 5Br_2 + 2Mn^{2+}$


$16HBr + 2KMnO_4 \rightarrow 5Br_2 + 2KBr + 2MnBr_2 + 8H_2O$

arba:


$2Br^- - 2e^- \rightarrow Br_2 \quad | \cdot 5$

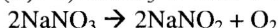

$\underline{MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O} \quad | \cdot 2$


$10Br^- + 2Mn^{2+} + 16H^+ \rightarrow 5Br_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

Oksidatorius: Mn^{+7}, arba MnO_4^-, arba $KMnO_4$

Reduktorius: Br^-, arba HBr.


54(L). 1) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$


$2NaNO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + O_2$

2) Iš idealiųjų dujų būsenos lygties galime išvesti lygtį:

$M = \rho \cdot R \cdot T/p$

$M = 1{,}92$ g/l $\cdot 0{,}0821$ (l·atm/mol·K) (273+45) K /1,5 atm = 33,4 g/mol

Vidurkinė dujų mišinio molinė masė 33,4 g/mol. Šios dujos – tai CO_2 ir O_2.

Tarkime, kad dujų surinkome 1 mol (CO_2 – x mol, O_2 – y mol).

$x + y = 1$

$44x + 32y = 33{,}4$

Iš čia:

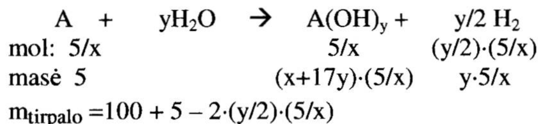
$x = 0{,}117$ mol (CO_2)

$y = 0{,}883$ mol (O_2)

Tokiam kiekiui dujų surinkti reikėtų suskaidyti 0,117 mol $CaCO_3$ (iš 1 mol $CaCO_3$ gaunamas 1 mol CO_2) ir 0,883•2=1,776 mol $NaNO_3$ (1 mol O_2 gauti reikia 2 mol $NaNO_3$).

0,117 mol ·100 g/mol = 11,7 g $CaCO_3$
1,776 mol · 85 g/mol =150,96 g $NaNO_3$
$CaCO_3$ sudarė 11,7·100%/(11,7+150,96)= 7,2%
$NaNO_3$ 92,8 %.

55(L). Galime numatyti, kad metalas A yra IA arba IIA grupės (reaguoja su vandeniu išskirdamas dujas ir sudarydamas tirpią medžiagą). Vienas iš sprendimo būdų – nustatyti metalo molinę masę, jeigu jis yra vienvalentis arba jei – dvivalentis. Tačiau galimas ir bendras sprendimas. Pažymėkime metalo molinę masę x, o valentingumą y.

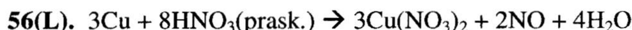


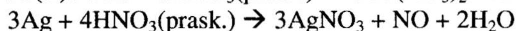
A +	yH_2O	→	$A(OH)_y$ +	y/2 H_2
mol: 5/x			5/x	(y/2)·(5/x)
masė 5			(x+17y)·(5/x)	y·5/x

$m_{tirpalo}$ =100 + 5 – 2·(y/2)·(5/x)

$$\frac{hidroksido\ mase}{tirpalo} = \frac{(x+17)\cdot\frac{5}{x}}{105+\frac{5y}{x}} = 0,0684$$

Išsprendę gauname x=38,6·y≈39·y
Jeigu y=1, tai x=39 (tai kalis).
Kiti variantai (y=2, 3 ir t.t.) netinka.
A – K
B – H_2
C – KOH.

56(L). 
$3Cu + 8HNO_3(prask.) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$


$3Ag + 4HNO_3(prask.) \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$

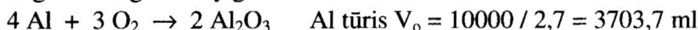
(arba atitinkamos reakcijos su koncentruota azoto rūgštimi; tokiu atveju išsiskiria NO_2)


$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl + HNO_3$

Visas sidabras, buvęs pradiniame lydinyje, virto sidabro chloridu. Jeigu nuosėdų masė (AgCl) tokia pati, kaip pradinio mišinio, vadinasi, kiek procentų Ag turi AgCl, tiek pat % Ag turi ir pradinis lydinys.
M(AgCl) =108 + 35,5=143,5 g/mol.
W(Ag) = 108·100%/143,5 = 75,26%.

57(L). 1) Oro deguonis oksiduoja metalinio aliuminio paviršių ir susidaro kompaktiška jo oksido plėvelė. Prisijungusio deguonies masė yra 10,9 kg – 10,0 kg = 0,9 kg = 900 g.

x g 900 g y g


$4\ Al + 3\ O_2 \rightarrow 2\ Al_2O_3$ Al tūris V_o = 10000 / 2,7 = 3703,7 ml

(4x27) g (3x32) g (2x102) g

x = (900/96)· 108 g = 1012,5g Al “surūdijo”. Jo tūris V_1 = 1012,5/2,7 = 375ml

y = (900/96)· 204 g = 1912,5 g Al_2O_3 susidarė. Jo tūris V_3 = (1912,5/3,78)= 506 ml

“Surūdijo” 1012,5 g / 10000 g = 0,1 dalis metalinio aliuminio.

Liko 10000 g – 1012,5 g = 8987,5 g metalinio aliuminio.

Jo tūris V_2 = 8987,5/2,7 = 3328,7 ml.

$V_1 + V_2$ = 375 ml + 3328,7ml = 3703,7ml

V_2 = 3328,7 ml

2) Metalinės folijos dalies storis h = 0,009 mm

3700000 cm^2

Oksido plėvelė susidaro iš abiejų folijos pusių, todėl jos storis yra lygus

$$h = \frac{V_3}{2\,S} = \frac{506\ ml}{2x3700000\ cm^2} = 0{,}0000684\ cm = 0{,}000684\ mm$$

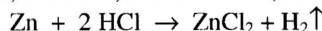
3) Bendras folijos storis 0,000684 mm storio oksido sluoksnis
+ 0,009 mm storio metalinis sluoksnis
0,000684 mm storio oksido sluoksnis
0,010368 mm

58(L). m(HCl) = 27,29 ml x 1,07 g/ml x 0,15 = 4,38 g

n(HCl) = 4,38 g: 36,5 g/mol = 0,12 mol

n(Zn) = 3,27 g: 65,4 g/mol = 0,05 mol

0,05 mol 0,12 mol 0,05 mol

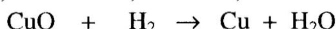


$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$

HCl yra perteklius. Gauta 0,05 mol vandenilio. Sureagavo 0,05mol x 4/5 = 0,04 mol H_2.

n(CuO) = 6 g: 79,5 g/mol = 0,0755 mol

0,0755 mol 0,04 mol 0,04 mol



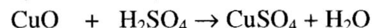
$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$

Vario oksido yra perteklius. Gauta 0,04 mol metalinio vario.

m(Cu) = 0,04 mol x 63,5 g/mol = 2,54 g

Liko (0,0755 – 0,04) mol = 0,0355 mol nesureagavusio CuO

0,0355 mol 0,0355 mol



$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$

m(H_2SO_4) = 0,0355 mol x 98 g /mol = 3,48 g

Sieros rūgšties tirpalo masė m(tirpalo) = 3,48 g: 0,196 = 17,755 g

Sieros rūgšties tirpalo tūris V(tirpalo) = 17,755 g: 1,14 g/ml = 15,575 ml

59(L). 40 g sočiojo tirpalo yra 40 g x 0,315 = 12,6 g ištirpusio chlorido.

Išgarinus 4 g vandens ir iškritus kristalhidračiui, liko 40g–4 g–5,3 g =30,7 g sočiojo tirpalo.

Jame liko 30,7 g x 0,315 = 9,67 g ištirpusio metalo chlorido.

Kristalhidračio sudėtyje yra 12,6 g – 9,67 g = 2,93 g bevandenio metalo chlorido.

Metalo chlorido molinė masė $M(MeCl_3)$ = (Me + 3 x 35,5) = (Me + 106,5) g/mol.

Kristalhidračio molinė masė $M(MeCl_3 \cdot 6H_2O)$ = (Me + 106,5 + 6 x 18) = (Me + 214,5) g/mol.

Kristalhidratyje esančios bevandenės druskos molių skaičius turi būti lygus kristalhidračio

molių skaičiui.

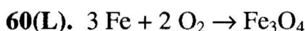
$$\frac{2{,}93}{Me + 106{,}5} = \frac{5{,}3}{Me + 214{,}5}$$

5,3 Me – 2,93 Me = 628,485 – 564,45

2,37 Me = 64,035

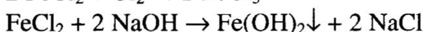
Me = 27 g/mol, tai aliuminis.

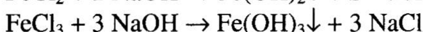
Chlorido formulė $AlCl_3$ ir kristalhidračio formulė $AlCl_3 6H_2O$.

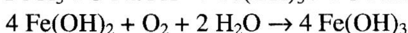

60(L). $3\,Fe + 2\,O_2 \rightarrow Fe_3O_4$

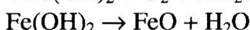

$Fe_3O_4 + 8\,HCl \rightarrow FeCl_2 + 2\,FeCl_3 + 4\,H_2O$

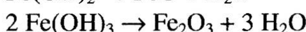

$2\,FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,FeCl_3$

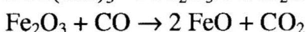

$FeCl_2 + 2\,NaOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2\,NaCl$

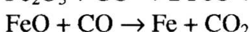

$FeCl_3 + 3\,NaOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3\,NaCl$


$4\,Fe(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3$


$Fe(OH)_2 \rightarrow FeO + H_2O$


$2\,Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\,H_2O$

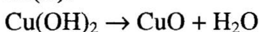

$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\,FeO + CO_2$

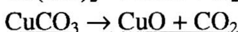

$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$

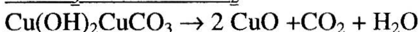
0,3 x 10 = 3,0

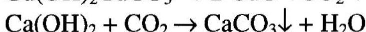
61(L). Cheminių elementų lentelėje šio elemento eilės Nr 10. Tai Neonas.
Pirmojo izotopo masės skaičius A_1 = 10 + 12 = 22. Jo cheminis simbolis ^{22}Ne.
Antrojo izotopo masės skaičius A_2 = 10 + 10 = 20. Jo cheminis simbolis ^{20}Ne.
Elemento atominė masė
A = 20,176

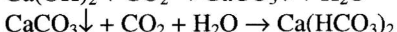
62(L).


$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$


$\underline{CuCO_3 \rightarrow CuO + CO_2}$


$Cu(OH)_2CuCO_3 \rightarrow 2\,CuO + CO_2 + H_2O$

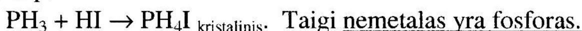

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$


$CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

63(L). 1) Metalų junginių su nemetalais hidrolizės produktai paprastai yra metalo hidroksidas ir dujinis nemetalo junginys su vandeniliu.

Išsiskiriančių dujų molinė masė $M = \rho V_m$ = 1,518 g/mol x 22,4 l/mol = 34 g/mol.

Tokią molinę masę turi H_2S ir PH_3, tačiau H_2S su HI nereaguoja, o PH_3 reaguoja taip:


$PH_3 + HI \rightarrow PH_4I_{kristalinis}$. Taigi nemetalas yra fosforas.

Metalo ir nemetalo junginio bendra formulė Me_3P_x. Jame elementų masių santykis yra

Me 3 / 31·x = 1,176 ⇒ Me / x = 36,456 / 3 = 12,15 ⇒ Me = 12,15 x

kur x metalo valentingumas.

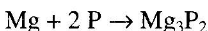
Metalo atominė masė gali būti Me = 12,15 tai C nemetalas

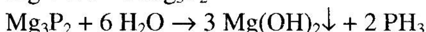
Me = 24,30 tai Mg metalas

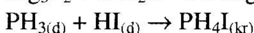
Me = 36,45 tai Cl nemetalas

Me = 48,60 tokio elemento nėra.

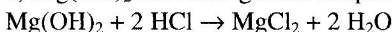
Taigi metalas yra magnis.


$Mg + 2\ P \rightarrow Mg_3P_2$


$Mg_3P_2 + 6\ H_2O \rightarrow 3\ Mg(OH)_2\downarrow + 2\ PH_3$


$PH_{3(d)} + HI_{(d)} \rightarrow PH_4I_{(kr)}$

2) $Mg(OH)_2$ nuosėdas galima ištirpinti druskos rūgštyje


$Mg(OH)_2 + 2\ HCl \rightarrow MgCl_2 + 2\ H_2O$

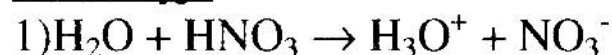
Tada išgarinus vandenį ir išlydžius kristalinį $MgCl_2$, elektrolizuojant lydalą ant katodo galima gauti metalinį magnį $Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$

o ant anodo išsiskirs chloras $2Cl^- + 2e \rightarrow Cl_2$

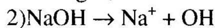
Suminė elektrolizės lygtis $Mg^{2+} + 2\ Cl^- \rightarrow Mg + Cl_2$

64(L).

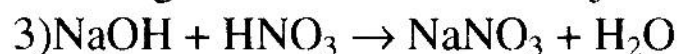
Vandenyje

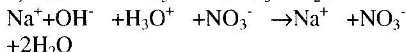

1)$H_2O + HNO_3 \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$

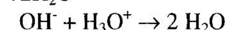
Medžiagos, kurios sudaro H_3O^+ jonus.

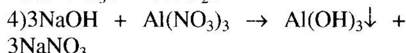

2)$NaOH \rightarrow Na^+ + OH$

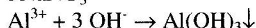
Medžiagos, kurios sudaro OH^- jonus.

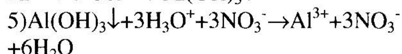

3)$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$


$Na^+ + OH^- + H_3O^+ + NO_3^- \rightarrow Na^+ + NO_3^- + 2H_2O$

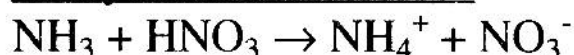

$OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2\ H_2O$


4)$3NaOH + Al(NO_3)_3 \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$

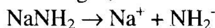

$Al^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$


5)$Al(OH)_3\downarrow + 3H_3O^+ + 3NO_3^- \rightarrow Al^{3+} + 3NO_3^- + 6H_2O$

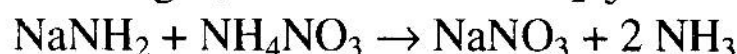
Suskystintame amoniake

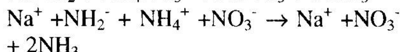

$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$

Medžiagos, kurios sudaro NH_4^+ jonus.

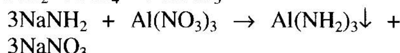

$NaNH_2 \rightarrow Na^+ + NH_2^-$

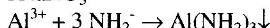
Medžiagos, kurios sudaro NH_2^- jonus.

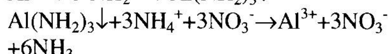

$NaNH_2 + NH_4NO_3 \rightarrow NaNO_3 + 2\ NH_3$

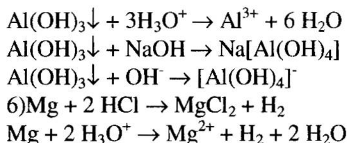

$Na^+ + NH_2^- + NH_4^+ + NO_3^- \rightarrow Na^+ + NO_3^- + 2NH_3$


$NH_2^- + NH_4^+ \rightarrow 2\ NH_3$

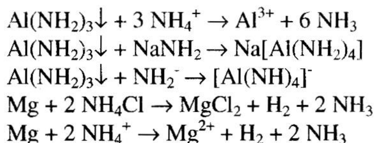

$3NaNH_2 + Al(NO_3)_3 \rightarrow Al(NH_2)_3\downarrow + 3NaNO_3$


$Al^{3+} + 3\ NH_2^- \rightarrow Al(NH_2)_3\downarrow$


$Al(NH_2)_3\downarrow + 3NH_4^+ + 3NO_3^- \rightarrow Al^{3+} + 3NO_3^- + 6NH_3$

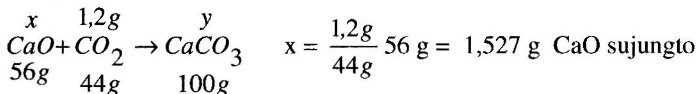


$Al(OH)_3\downarrow + 3H_3O^+ \rightarrow Al^{3+} + 6\ H_2O$
$Al(OH)_3\downarrow + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$
$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$
6)$Mg + 2\ HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$
$Mg + 2\ H_3O^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2 + 2\ H_2O$



$Al(NH_2)_3\downarrow + 3\ NH_4^+ \rightarrow Al^{3+} + 6\ NH_3$
$Al(NH_2)_3\downarrow + NaNH_2 \rightarrow Na[Al(NH_2)_4]$
$Al(NH_2)_3\downarrow + NH_2^- \rightarrow [Al(NH)_4]^-$
$Mg + 2\ NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + H_2 + 2\ NH_3$
$Mg + 2\ NH_4^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2 + 2\ NH_3$

65(L). 1) 100 g negesintų kalkių yra 98 g CaO, 1,2 g CO_2 ir 0,8 g nelakių priemaišų

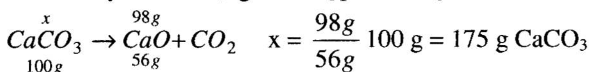


$$\underset{56g}{\overset{x}{CaO}} + \underset{44g}{\overset{1{,}2g}{CO_2}} \rightarrow \underset{100g}{\overset{y}{CaCO_3}} \qquad x = \frac{1{,}2g}{44g}\,56\text{ g} = 1{,}527\text{ g CaO sujungto}$$

98 g – 1,527 g = 96,473 g CaO laisvo

$$y = \frac{1{,}2g}{44g}\,100\text{ g} = 2{,}727\text{ g } CaCO_3 \text{ nesuskilusio}$$

Tada klintyse buvo 0,8g nelakių priemaišų



$$\underset{100g}{\overset{x}{CaCO_3}} \rightarrow \underset{56g}{\overset{98g}{CaO}} + CO_2 \qquad x = \frac{98g}{56g}\,100\text{ g} = 175\text{ g } CaCO_3$$

Pagaminimui 100 g negesintų kalkių sunaudota $\frac{175}{90} \cdot 100 = 194.44g$ klinčių

Jose buvo 194,44 g – 175.00 g = 19,44 g priemaišų

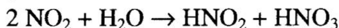
Jų tarpe lakių priemaišų buvo 19,44 g – 0,8 g = 18.64 g

Arba $\frac{18{,}64}{194.44} \cdot 100 = 9{,}6\ \%$ lakių priemaišų

2) Degant suskilusio $CaCO_3$ masė 175,00 g – 2,73 g = 172,27 g

Klinčių išdegimo laipsnis $\frac{172{,}72}{175{,}00} = 0{,}9844$ arba 98,44 %

66(*L*).



$2\ NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$



$3\ HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2\ NO + H_2O$



$2\ Au + 6\ NaCl + 8\ HNO_3 \rightarrow 2\ AuCl_3 + 2\ NO + 6\ NaNO_3 + 4\ H_2O$ arba



$2\ Au + 7\ NaCl + 9\ HNO_3 \rightarrow 2\ H[AuCl_4] + 2\ NO + 7\ NaNO_3 + 4\ H_2O$

67(L). Jeigu X metalas, tai Y yra jo sulfatas. Bet sulfatui reaguojant su Mg gautume $MgSO_4$.

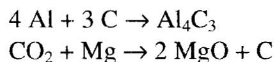
Jeigu X nemetalas, tai Y yra jo oksidas, arba jį atitinkanti rūgštis. Rūgščiai reaguojant su Mg, gautume druską, o ne MgO. Taigi Y yra keturvalenčio nemetalo oksidas. Juo gali būti CO_2 ir SiO_2. Bet Si su sieros rūgštimi nereaguoja. Taigi lieka CO_2.



X – C, Y – CO_2, Z – Al_4C_3.



$C + H_2SO_4$ konc. $\rightarrow CO_2 + 2\ SO_2 + 2\ H_2O$



$4\,Al + 3\,C \rightarrow Al_4C_3$

$CO_2 + Mg \rightarrow 2\,MgO + C$

68(L). 1 ml germanio tokiu atveju yra $4.4 \cdot 10^{22}$ atomų: (priemaišų atomų dalis 0,0000001% nuo bendro viso atomų skaičiaus – $4.4 \cdot 10^{13}$ • 100% / 0,0000001%). Priemaišų atomų skaičius santykinai labai mažas lyginant su bendru atomų skaičiumi, todėl laikykime, kad tai yra $4.4 \cdot 10^{22}$ germanio atomų.

$4.4 \cdot 10^{22}$ atomų sudaro 0.073 mol ir ~5.3 g germanio. Tankis – 5.3 g/ml.

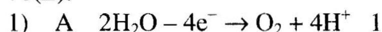
69(L). Reikia atkreipti dėmesį, kad kalbama apie dviejų tipų reakcijas: dviejų stadijų pakopinę reakcija oksiduoto produkto atžvilgiu (pirmos stadijos reakcijos greitis v_1, antros – v_2), bei lygiagrečią reakciją pradinio Co(II) junginio ($[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$) atžvilgiu.

1) vyksta lėta oksidacija oro deguonimi. Šiuo atveju $v_2 >> v_1$, susidaro dibranduolinis μ-perokso kompleksas. Tik reakcijos pabaigoje, kai žymiai sumažėja pradinio $[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ junginio, sulėtėja ne tik pirmosios stadijos greitis, bet ir lygiagrečiosios stadijos greitis. Atsiranda nežymūs monobranduolinio perokso komplekso kiekiai, tačiau vyrauja dibranduolinis μ-perokso kompleksas.

2) ir 3) kuo didesnis oksidacijos greitis (pvz., v_1 pučiant deguonį > v_1 pučiant orą > v_1 natūralios aeracijos sąlygomis), tuo labiau didėja 1) stadijos produkto, t. y. momobranduolinio perokso komplekso dalis. Tirpale turėsime monobranduolinio ir dibranduolinio perokso kompleksų mišinį.

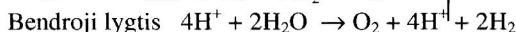
4) pridėjus H_2O_2, beveik visa pradinė medžiaga susinaudoja monobranduolinio perokso komplekso gamybai. Nelieka $[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ junginio lygiagrečiai reakcijai 2), kuri greitai "užgesta". Tirpale vyrauja monobranduolinis perokso kompleksas.

70(*L*).

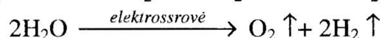


1) A $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$ 1

K $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ 2



Bendroji lygtis $4H^+ + 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 2H_2$



$$2H_2O \xrightarrow{elektrossrovė} O_2 \uparrow + 2H_2 \uparrow$$

2) Apskaičiuojame kiek gramų vandens suskilo per nurodytą laiką:

$$m_{H_2O} = \frac{E_{H_2O} \cdot I \cdot \tau}{96500} = \frac{9 \cdot 10 \cdot 3600}{96500} = 3{,}36 \text{ g}$$

Likusio tirpalo masė: $m_2 = m_1 - m_{vandens}$ = (9,95 · 1,005) – 3,36 = 10 – 3,36 = 6,64 g

Kadangi tirpalas labai praskiestas, tai 1 g ≅ 1 ml. Todėl likusio tirpalo tūris 6,64 ml.

HNO_3 – stipri rūgštis, todėl: $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$. Tuomet:

$c_{H^+} \cong c_{HNO_3}$

Kai pH = 5, tai $c_{H^+} \cong c_{HNO_3} = 10^{-5}$ mol/l. O dešimtyje mililitrų azoto rūgšties buvo: 10^{-5} x 0,01= 10^{-7} mol/l.

Po elektrolizės yra tas pat azoto rūgšties kiekis kaip ir prieš elektrolizę, o po elektrolizės azoto rūgšties molinė koncentracija bus:

$c_{HNO_3} = \dfrac{10^{-7} \cdot 1000}{6{,}64} = 1{,}51 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Tuo pačiu: $c_{H^+} \cong c_{HNO_3} = 1{,}51 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Tuomet po elektrolizės susidariusio tirpalo pH:

$$pH = -\lg c_{H^+} = -\lg(1{,}51 \cdot 10^{-7}) = 4{,}82.$$

3) Apskaičiuojame neutralizavimui sunaudoti reikalingą natrio hidroksido tūrį:

$$V_r \cdot M_r = V_s \cdot M_s \Rightarrow 9{,}95 \cdot (1{,}51 \cdot 10^{-5}) = V_s \cdot 10^{-4} \Rightarrow V_s = 1{,}5 \text{ ml.}$$

4) $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ arba $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

5) Naudotinas indikatorius fenolftaleinas, keičiantis spalvą iš bespalvės (rūgštinėje terpėje) į rožinę (šarminėje terpėje).

71(L). 1) Tai antrojo laipsnio reakcija.

2) n(fenolftaleino) = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l × $0{,}05 \cdot 10^{-3}$ l = $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol

Į 5 ml hidroksido tirpalo įpylus 0,05 ml fenolftaleino tirpalo bendras mišinio tūris gali būti laikomas apytiksliai lygiu 5 ml (paklaida neviršys 1%). Tokiu atveju gautame tirpale hidroksido koncentracija lieka 0,2 mol/l, o fenolftaleino tirpalas prasiskiedžia. Fenolftaleino koncentracija tirpalų sumaišymo momentu yra:

$$c_{fenolftaleino} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-7}\ mol}{0{,}005\ l} = 5 \cdot 10^{-5}\ mol/l$$

$v = k \cdot c_{Ind^{2-}} \cdot c_{OH^-}$ = $9{,}1 \cdot 10^{-3}$ l·mol^{-1}·s^{-1} × $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l × 0,2 mol/l = $9{,}1 \cdot 10^{-8}$ mol·l^{-1}·s^{-1}

3) $$9{,}1 \cdot 10^{-3} \frac{l}{mol \cdot s} \times \frac{1\ m^3}{1000\ l} \times \frac{60\ s}{1\ \min} = 5{,}5 \cdot 10^{-4} \frac{m^3}{mol \cdot \min}$$

4) Reakcija lėtės. Medžiagos yra sunaudojamos, jų koncentracija mažėja todėl reakcija lėtėja.

5) Fenolftaleino tirpalas yra rausvas. Šios spalvos šviesą tirpalas praleidžia geriausiai, o labiausiai sugeria priešingos spektro dalies šviesą – mėlyną, žalią. Tad per tirpalą reikėtų leisti mėlyną arba žalią šviesą.

6) Jei dalies reaguojančiųjų medžiagų yra didelis perteklius, jų kiekis beveik nekinta. Tokiu atvejų šių medžiagų koncentracijas galima prijungti prie greičio konstantos. Reakcijos greitis kinta beveik vien dėl tos medžiagos, kurios yra trūkumas. Tokiu būdu tariamai sumažėja bendrasis reakcijos laipsnis. Jeigu medžiagos, kurios yra trūkumas, kinetinis laipsnis yra lygus vienetui, o kitų medžiagų yra didelis perteklius, reakciją galima laikyti pseudopirmojo laipsnio.

Pavyzdžiui, reaguoja A ir B medžiagos: A + B → C Medžiagos A yra 0,1 mol, o B – 10 mol. Sureagavus 10% A medžiagos (t.y. 0,01 mol), medžiagos B

sureaguos irgi 0,01 mol, bet tai sudaro tik 0,1% jos pradinio kiekio. 10-0,01=9,99. Toks pokytis yra labai menkas ir beveik neturi įtakos reakcijos greičio pokyčiui. Galima laikyti, kad kinta tik A koncentracija.

7) Kadangi A tiesiogiai proporcingas c, tai kiek sumažėja sugertis, tiek pat sumažėja ir spalvą lemiančių jonų koncentracija:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{c_2}{c_1}$$

Pertvarkome integruotąją kinetinę lygtį:

$$\frac{c_2}{c_1} = e^{-k_1 t} \qquad \ln\frac{c_2}{c_1} = -k_1 \cdot t = \ln\frac{A_2}{A_1} \qquad k_1 = \frac{\ln\frac{A_2}{A_1}}{-t}$$

Iš grafiko galime paimti kelias taškų poras ir iš jų apskaičiuoti konstantos vertes. Pvz., paimkime pirmąjį ir paskutinįjį grafiko taškus:

$$k_1 = \frac{\ln\frac{0{,}19}{0{,}57}}{-240s} = 4{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

Kadangi grafike pateikti eksperimentiniai duomenys, paklaidos yra neišvengiamos. Pasirinkus kitą taškų porą galima gauti truputį kitokią k_1 vertę, tačiau skirtumai yra nežymūs. Konstantos vertė yra maždaug tarp $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ ir $4{,}6 \cdot 10^{-3}$.

8) Kadangi reakcija vyksta kaip pseudopirmojo laipsnio, tai jai būdinga pastovi pusėjimo trukmė. Pusėjimo trukmė lygi:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{4{,}6 \cdot 10^{-3}} \cdot = 151\ \text{s} \approx 150\ \text{s}$$

Vadinasi maždaug per 150 s sureaguoja pusė fenolftaleino ir spalvos intensyvumas sumažėja dvigubai.

Po 150 s spalvos intensyvumas sumažės dvigubai	
Po 300 s	keturgubai
Po 450 s	8 kartus

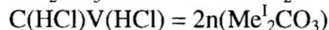
Ats. Apytiksliai po 450 s (jūsų atsakymas gali nežymiai skirtis – tai priklauso nuo k_1 nustatymo).

72(L). Iš sąlygoje pateiktų duomenų sužinome, kad medžiaga D yra šarminio metalo karbonatas.

Randame medžiagos D kiekį moliais

Pagal HCl


$Me^{I}_2CO_3 + 2\ HCl = Me^{I}Cl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$


$C(HCl)V(HCl) = 2n(Me^{I}_2CO_3)$

n = 0,025 mol

Pagal CO_2

$n(Me^{I}_2CO_3) = V(CO_2)/V_{mol}$,   n = 0,025 mol

Kadangi 0,025 mol medžiagos D susidaro iš 0,05 mol medžiagos C, sužinome, kad medžiagos C molekulėje yra vienas atomas A elemento. Toliau, norint gauti CO_3^{2-} joną iš CO_2, reikia papildomo deguonies atomo. Galima padaryti išvadą, kad junginys C sudarytas iš elementų A – šarminio metalo – ir B, turi deguonies: taigi B – deguonis. Kadangi jungiantis junginiui C su CO_2 išsiskiria deguonis, teigiame, kad deguonis junginyje C yra mažesnio nei II oksidacijos laipsnio.

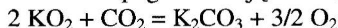
Žinoma, kad šarminiai metalai kaitinant tiesiogiai reaguodami su deguonimi sudaro tokio tipo junginius: Me_2O, Me_2O_2 ir MeO_2. Iš anksčiau išsiaiškinus, kad junginyje yra tik vienas šarminio metalo atomas, lieka vienas variantas: superoksidas MeO_2. Randame nežinomą šarminį metalą:


$M(Me^I)$ - $M(2\ O)$

54,93% - 45,07%

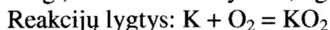
$M(Me^I) = 39$ g/mol   tai kalis.

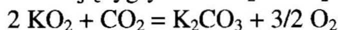
Tikriname pagal reakciją su CO_2

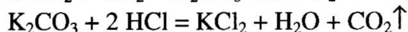

$2\ KO_2 + CO_2 = K_2CO_3 + 3/2\ O_2$

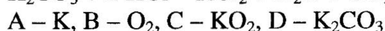
$½\ n(KO_2) = 2/3\ (m(O_2)/M(O_2))$

Taigi, turimi duomenys – 1,2 g O_2 ir 0,05 mol KO_2 tenkina lygybę.


Reakcijų lygtys: $K + O_2 = KO_2$


$2\ KO_2 + CO_2 = K_2CO_3 + 3/2\ O_2$

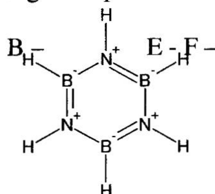

$K_2CO_3 + 2\ HCl = KCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$

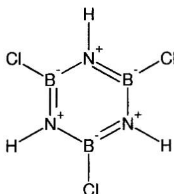
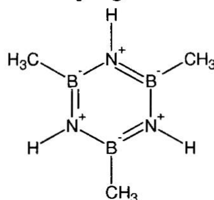

A – K, B – O_2, C – KO_2, D – K_2CO_3

73(L). Pagal magnio kiekį druskoje randame, kad susidarė MgBrCl - junginyje E yra chloro. Iš F ir E molinių masių bei vandenilio kiekio santykius randame tokį santykį:

$M(E): n_{Cl}: n_H = 61.5: 1: 1$,

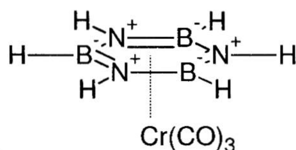
Vadinasi vienam vandenilio atomui, be chloro tenka dar 25 g/mol molekulinės masės. Iš simetrijos duomenų aišku, kad junginys turi trečios eilės simetrijos ašį, vadinasi tiek vandenilio, tiek chloro turėtų būti 3 kartus daugiau. 25 g/mol galima padalinti tik vienu būdu: N + B. Gaunami junginiai:



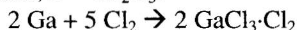
Aišku, kad A yra koordinacinis junginys ir borazinas pakeičia dalį ligandų, kurie išsiskiria kaip dujos. Borazinas kompleksiniam ryšiui sudaryti naudos 6 elektronus, taigi kadangi jis pakeitė pusę ligandų (nes dujų susidarant junginiui ir jam išsiskyrus susidarė tiek pat), taigi ligandai metalo koordinacinei sferai duoda 12 e, dar 6 e ateina iš metalo. Be to metalas junginyje neturi krūvio, todėl tai Cr, Mo arba W (neskaičiuojant lantanidų ir aktinidų). Dujinių junginių, galinčiais būti

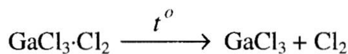
ligandais duodančiais 6 e nėra žinoma, todėl tai greičiausiai bus 6 ligandai po 2 elektronus, iš galimų kombinacijų pagal duotus skaičius nustatome, kad tai Cr ir CO:

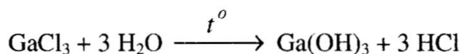


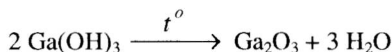
A -
G – $Cr(CO)_6$
D – CO
C – Cr

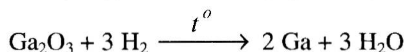
74(B). **A** – Ga, **B** – $GaCl_3{\cdot}Cl_2$, **C** – $GaCl_3$, **D** – $Ga(OH)_3$, **E** – vandeninis HCl tirpalas, **F** – Ga_2O_3.

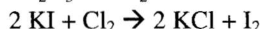

$2\,Ga + 5\,Cl_2 \rightarrow 2\,GaCl_3{\cdot}Cl_2$

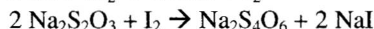

$GaCl_3{\cdot}Cl_2 \xrightarrow{t^o} GaCl_3 + Cl_2$

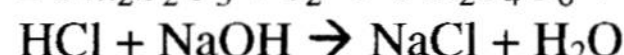

$GaCl_3 + 3\,H_2O \xrightarrow{t^o} Ga(OH)_3 + 3\,HCl$


$2\,Ga(OH)_3 \xrightarrow{t^o} Ga_2O_3 + 3\,H_2O$


$Ga_2O_3 + 3\,H_2 \xrightarrow{t^o} 2\,Ga + 3\,H_2O$

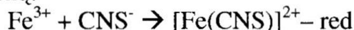

$2\,KI + Cl_2 \rightarrow 2\,KCl + I_2$


$2\,Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$

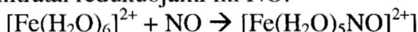

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

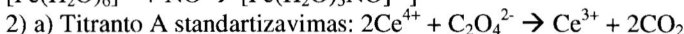
71.5 ml tiosulfato tirpalo reikejo titravimui.
17.2 ml natrio hidroksido tirpalo reikejo titravimui.
Azotas yra dujos nešėjos. Jos nuneša chlorą į tirpalą su natrio jodidu. Jos turiu buti inertinės.

75(T). 1) Spalvos pasikeitimas esant tiocianato jonų rodo, kad tirpale esama Fe^{3+} jonų:


$Fe^{3+} + CNS^- \rightarrow [Fe(CNS)]^{2+}$– red

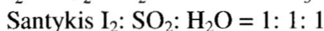
Rudas žiedas susidaręs tarp dviejų skysčių rodo kad tirpale X taip pat yra nitrato jonų. Rudas žiedas –tai pentaakvanitrozo geležies (II) jonai, kurie susidaro, kai nitratai redukuojami iki NO.


$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + NO \rightarrow [Fe(H_2O)_5NO]^{2+}]$


2) a) Titranto A standartizavimas: $2Ce^{4+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow Ce^{3+} + 2CO_2$

Supaprastaintai galime teikti, kad ekvimolinai kiekiai I_2 ir SO_2 reaguoja su H_2O taip:

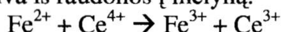

$I_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2HI + SO_3$


Santykis I_2: SO_2: H_2O = 1: 1: 1

b) Titranto B standartizavimas: $I_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2HI + SO_3$

3) a) Prieš titravimą titrantu A, bandinys reagavo su $TiCl_3$ – vyko Fe^{3+} jonų redukcija: $Fe^{3+} + Ti^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$

Gauti Fe^{2+} jonai buvo nutitruoti su Ce^{4+} tirpalu, feroino indikatorius pakeite spalva iš raudonos į mėlyną.



$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$

b) $I_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2HI + SO_3$

3) $c(Ce^{4+}) = (0.189g / 126\ g/mol)\cdot 2/28ml = 0.107M$

$n(Fe^{3+}$ bandinyje$) = 23ml\cdot 0.107M = 2.46$ mmol

$c(I_2 = SO_2) = (0.1g / 294.1g/mol) \cdot 4 \cdot (1/0.0034\ l) = 0.4M$

$n(H_2O$ bandinyje$) = 8.5ml \cdot 0.4M = 3.4mmol$

$\Rightarrow$ 1-ame grame X yra 3.4/0.15 = 22.67mmol vandens

$\Rightarrow$ santykis $n(Fe^{3+}): n(H_2O) = 2.46: 22.67 \approx 1: 9.2$

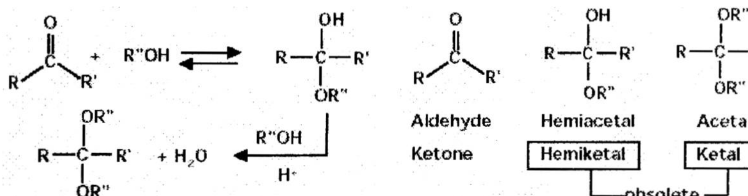
Naudojant bandinių mases cerimetriniam titravimui galime suskaičiuoti X molinę masę.

$M(X) = 1g / 2.46\cdot 10^{-3}mol \approx 406$ g/mol

Remiantis visais turimais duomenimis apie X:

$X \approx Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$

4) Ne, kadangi karbonilgrupė aldehiduose ir ketonuose gali reaguoti su metanoliu, susidarant acetaliams, ketaliams ir vandeniui.



76(T). 1) –3 +3 +5

2) Pasiekiamas didžiausias tikslumas

3) Apskaičiuokite, kokią sugertį A rodys spektrofotometras, jeigu $\varepsilon = 6000\ M^{-1}\ cm^{-1}$, $l = 1$ cm ir $c = 1 \times 10^{-4}$ M

Atsakymas: A = 0,50

Skaičiavimas: $I_s = 0{,}05\ I_0$

$A = \log (I_0/(I+I_s))$

$I = 0{,}95\ I_0 \times 10^{-(6000\times 0{,}0001\times 1)} = 0{,}95\ I_0 \times 10^{-0{,}6}$

$A = \log (I_0/(0{,}95\ I_0 \times 10^{-0{,}6} + 0{,}05\ I_0)) = 0{,}50$

4)

Atsakymas: m=0,176 b=0,003

m skaičiavimas:$m=\Delta A/\Delta c = 0{,}176$

b skaičiavimas:$0{,}325 = 0{,}176 \times 1{,}83 + b$

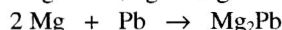
5 Atsakymas: 1,55 ppm

Skaičiavimas:
c= (0,276 – 0,0015)/0,1769 = 1,55 ppm (arba 1,55 μg/ml)

77(T). 1) spektras Nr.3
2) $3{,}68 \cdot 10^{23}$
3) e_g, t_{2g}, eg, t_{2g}, t_{2g}
4) trys elektronai yra išsidėstę žemiausiame lygmenyje skirtingose orbitalėse.
5) Atsakymas 1

78(L). Susidaręs junginys yra binarinis. Jo cheminė formulė MgxPby.
Švino masės dalis junginyje (100 – 18,8) % = 81,2 %.

$$x : y = \frac{18{,}8}{24{,}3} : \frac{81.2}{207{,}2}$$

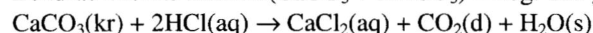
x: y = 0,7737: 0,3919 | x 1/0,3919
x: y = 1,974: 1,000
x: y = 2: 1
Junginio cheminė formulė Mg_2Pb.
Sulydant metalus vyksta reakcija
36 g 62,1 g x g

2 Mg + Pb → Mg_2Pb
2x24,3 g 207,2 g 255,8 g

$$\frac{36\ g}{48{,}6\ g} > \frac{62{,}1\ g}{207{,}2\ g} = \frac{x\ g}{255{,}8\ g} \Rightarrow x = \frac{62{,}1\ g}{207{,}2\ g}\ 225{,}8\ g = 76{,}666\ g\ Mg_2Pb$$

0,74 > 0,3 magnio yra perteklius.

$$\frac{36\ g}{48{,}6\ g} = \frac{62{,}1\ g}{207{,}2\ g} \Rightarrow y = \frac{62{,}1\ g}{207{,}2\ g}\ 48{,}6\ g = 14{,}566\ g\ Mg$$

Lydinyje liko (36 – 14,566) g = 21,434 g nesureagavusio magnio.
Komponentų masės dalys lydinyje yra tokios:
ω(Mg) = 21,434 g : (62,1 + 36) g = 0,2185 arba 21,85 % magnio
ω(Mg_2Pb) = 76,666 g: (62,1 + 36) g = 0,7815 arba 78,15 % Mg_2Pb

79(L). M($CaCO_3$) = (40 + 12 + 3x16) g/mol = 100 g/mol
M($KHCO_3$) = (39 + 1 + 12 + 3x16) g/mol = 100 g/mol
Bendras mišinio kiekis n($CaCO_3$ + $KHCO_3$) = 20g: 100 g/mol = 0,2 mol

$CaCO_3$(kr) + 2HCl(aq) → $CaCl_2$(aq) + CO_2(d) + H_2O(s)
1 mol 1 mol

$KHCO_3$(kr) + HCl(aq) → KCl(aq) + CO_2(d) + H_2O(s)
1 mol 1 mol

Abi medžiagos turi vienodas molekulines mases ir išskiria vienodus dujų kiekius

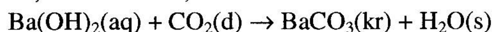
$n(CaCO_3): n(CO_2) = n(KHCO_3): n(CO_2) = 1$ mol: 1 mol.

Dėl to išsiskyrusių dujų kiekis nepriklauso nuo kiekybinės mišinio sudėties.

$n(CO_2) = n(CaCO_3) + n(KHCO_3) = 0.2$ mol.

$V(CO_2) = 0,2$ mol x 22,4 l/mol = 4,48 l

0,2 mol 0,2 mol



$Ba(OH)_2(aq) + CO_2(d) \rightarrow BaCO_3(kr) + H_2O(s)$

1 mol 1 mol

$M(BaCO_3) = (137,4 + 12 + 3x16)$ g/mol = 197,4 g/mol

$M(BaCO_3) = 0,2$ mol x 197,4 g/mol = 39,48 g.

80(L). $FeSO_4) = 500$ g x 0,4 = 200 g pradiniame tirpale

$M(FeSO_4) = 56+32+64= 152$ g/mol

$M(FeSO_47H2O)= 152+126 = 278$ g/mol

$$\frac{100\ g}{278\ g/mol} = n = \frac{x\ g}{152\ g/mol} \Rightarrow x = \frac{100\ g \cdot 152\ g/mol}{278\ g/mol} = 54,68\ g$$

Tirpale liko 200 g – 54,68 g = 145,32 g $FeSO_4$

m(tirpalo) = 500 g – 100 g = 400 g

$$\omega(FeSO4) = \frac{145,32\ g}{400\ g} = 0,3633 \text{ arba } 36,33\ \%$$

81(L). 3 mol/l · 58,5 g/mol = 175,5 g/l, m(NaCl) = 3 mol/l · (V:1000) · ·58,5g/mol = 0,1755 V g

1000 ml · 1,12 g/ml = 1120 g ω(NaCl) = 175,5: 1120 = 0,1567 arba m1(tirpalo)=1,12 g/ml Vml= 1,12 V g

ω(NaCl) = 15,67 % m_2(tirpalo) = (1,12V + 200) g

$\omega_1 m_1 = \omega_2 m_2$

$0,1567m1 = 0,1\ (m1 + 200)$

$0,0567m_1 = 20$

$m_1 = 20: 0,0567 = 352,73$ g

$V_1 = 352,73$ g: 1,12 g/ml = 315 ml

$$\omega(NaCl) = \frac{0,1755V\ g}{(1,12V + 200)\ g} = 0,1$$

(0,1755-0,112)V = 20

V = 315 ml

82(L).

$$\frac{24,32}{M} = 0,0272 \Rightarrow M = \frac{24,32}{0.0272} = 894$$

83(L). 3000 ml 1,25 g/ml 0,35+V ml 1,835 g/ml = (3000 + V) ml 1,29 g/ml 0,39

1312,5 + 1,835 V = 0,5031 V + 1509,3

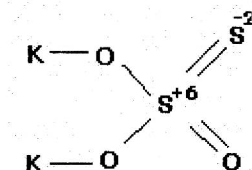
1,3319 V = 196,8

V = 147,76 ml konc. sieros rūgšties

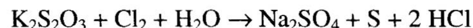
84(L). $\omega(O) = (3 \times 16)/ M(X_2Y_2O_3) \Rightarrow M(X_2Y_2O_3) = 48/0,2526 = 190$;
$190 - 48 = 142$
$\omega(O) = (4 \times 16)/ M(X_2YO_4) \Rightarrow M(X_2YO_4) = 64/0,3678 = 174$;
$174 - 64 = 110$

$$\begin{cases} 2X + 2Y = 142 \\ 2X + Y = 110 \end{cases} \Rightarrow Y = 110 - 2X$$

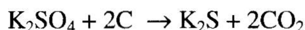
$2X + 2(110 - 2X) = 142$
$-2X = -78$
$X = 39$, tai kalis.
$Y = 110 - 2 \times 39 = 110 - 78 = 32$, tai siera.
Junginių cheminės formulės yra $K_2S_2O_3$ ir K_2SO_4.
Kalio tiosulfate sieros atomų oksidacijos laipsniai yra nevienodi



Turėdamas sieros atomą su žemiausiu oksidacijos laipsniu –2, kalio tiosulfatas yra reduktorius.


$K_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + S + 2\,HCl$

Kalio sulfate sieros oksidacijos laipsnis yra aukščiausias +6, dėl to jis yra oksidatorius.

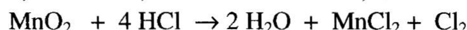

$K_2SO_4 + 2C \rightarrow K_2S + 2CO_2$

85(L). $m(O_2) = 22,12\ g - 21,16\ g = 0,96\ g$
$n(O_2) = 0,96 : 32\ g/mol = 0,03\ mol$
0,06 mol 0,03 mol 0,03 mol 0,03 mol


$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$

$V(O_2) = 0,03\ mol \times 22,4\ l/mol = 0,672$ litro
$n(KMnO_4) = 22,12\ g : 158\ g/mol = 0,14\ mol$
Liko 0,14 mol – 0,06 mol = 0,08 mol nesuskilusio $KMnO_4$.

0,03 mol 0,12 mol 0,03 mol


$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow 2\,H_2O + MnCl_2 + Cl_2$

0,03 mol 0,24 mol 0,06 mol


$K_2MnO_4 + 8\,HCl \rightarrow 2\,KCl + MnCl_2 + 2\,Cl_2 + 4\,H_2O$

0,08 mol 0,64 mol 0,20 mol

$2\ KMnO_4 + 16\ HCl \rightarrow 2\ KCl + 2\ MnCl_2 + 5\ Cl_2 + 8\ H_2O$

Iš viso:	1,00 mol HCl	0,29 mol Cl_2 dujų
	x	x
	36,5 g/mol	22,4 l/mol
	---------------	----------------
	36,5 g HCl	6,5 litro n. s. Cl_2

$m = V\ \rho\ \omega$

36,5 g = V 1,18 g/ml 0,365

V = 84,75 ml konc. HCl bus sunaudota.

86(L). Pirmiausiai į nuosėdas iškris druska turinti mažiausią tirpumą. Tai $CaSO_4$ arba gipsas $CaSO_42H_2O$. Tai priklausys nuo kristalizacijos temperatūros.

$M(CaSO_4) = 40 + 96 = 136$ $[Ca^{2+}]_{soč} = 0,2\ (40:136) = 0,059$ g/100gH_2O

$[SO_4^{2-}]_{soč} = 0,2\ (96:136) = 0,141$ g/100gH_2O

Kad jos pasirodytų, jūros vandenį reikės sukoncentruoti apie

0,059: 0,04 = 1,475 karto. $[SO_4^{2-}]$ yra apie 2 kartus didesnė negu $[SO_4^{2-}]_{soč}$

Antruoju pradės kristalinis NaCl, kurio jonų koncentracijos yra didžiausios.

$M(NaCl) = 23 + 35,5 = 58,5$ $[Na^+]_{soč} = 36\ (23:58,5) = 14,15$ g/100gH_2O

$[Cl^-]_{soč} = 36\ (35,5:58,5) = 21,85$ g/100gH_2O

Kad jos pasirodytų, jūros vandenį reikės sukoncentruoti apie

14,15: 1,1 = 12,86 karto 21,85: 1,97 = 11,1 karto

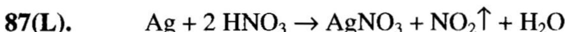
Trečias kristalintis pradės Na_2SO_4 arba $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Tai priklausys nuo temperatūros. Šios druskos tirpumas nedidelis, o jonų koncentracijos dar bus didesnės už kitų tirpale likusių jonų koncentracijas.

$M(Na_2SO_4) = 46 + 96 = 142$ $[Na^+]_{soč} = 19,4\ (46:142) = 6,28$ g/100gH_2O

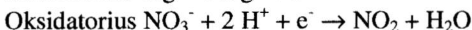
$[SO_4^{2-}]_{soč} = 19,4\ (96:142) = 13,1$ g/100gH_2O

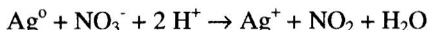
Kad jos pasirodytų, jūros vandenį reikės sukoncentruoti apie

6,28: 1,1 = 5,71 karto , 13,1: 0,27 = 48,5 karto

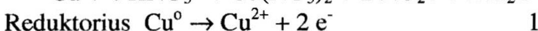

87(L). $Ag + 2\ HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$

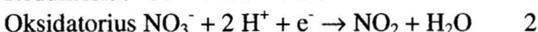

Reduktorius $Ag^o \rightarrow Ag^+ + e^-$

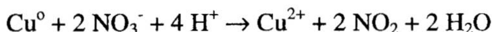

Oksidatorius $NO_3^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$

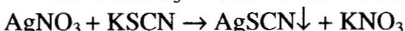

$Ag^o + NO_3^- + 2\ H^+ \rightarrow Ag^+ + NO_2 + H_2O$

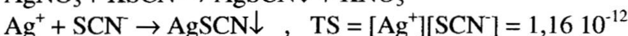

$Cu + 4\ HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\ NO_2\uparrow + 2\ H_2O$

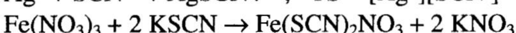

Reduktorius $Cu^o \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ 1

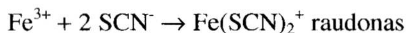

Oksidatorius $NO_3^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$ 2


$Cu^o + 2\ NO_3^- + 4\ H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2\ NO_2 + 2\ H_2O$


$AgNO_3 + KSCN \rightarrow AgSCN\downarrow + KNO_3$


$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN\downarrow$, $TS = [Ag^+][SCN^-] = 1,16\ 10^{-12}$


$Fe(NO_3)_3 + 2\ KSCN \rightarrow Fe(SCN)_2NO_3 + 2\ KNO_3$


$Fe^{3+} + 2\ SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_2^+$ raudonas

$n(Ag) = n(KSCN) = 0{,}100$ mol/l $0{,}020$ l $= 0{,}0020$ mol

$m(Ag) = 0{,}002$ mol 108 g/mol $= 0{,}2160$ g

$\omega(Ag) = 0{,}2160$ g $/0{,}3000$ g $= 0{,}72$ arba 72 %

$m(Cu) = (0{,}3000 - 0{,}2160)$ g $= 0{,}0840$ g

$n(Cu) = 0{,}0840$ g / $63{,}54$ g/mol $= 0{,}00132$ mol

Su sidabru sureagavo 2 0,0020 mol = 0.0040 mol HNO_3

Su variu sureagavo 4 0.00132 mol = 0.0053 mol HNO_3

Iš viso sureagavo 0.0093 mol HNO_3

Tirpale buvo $m(HNO_3) = 0{,}63$ 5 ml 1,38 g/ml = 4.347 g

$n(HNO_3) = 4.347$ g / 63 g/mol = 0.0690 mol

Nesureagavusios liko (0.0690 – 0.0093) mol = 0,0597 mol HNO_3

88(L). A → B + C gaunami svarbūs reagentai pramoninei azoto trąšų sintezei, todėl bent viename iš jų yra azoto.Taigi, A yra azoto ir vandenilio junginys N_xH_y

čia x: y = 6,67/1: (100-6,67)/14

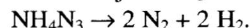
x: y = 6,67: 6,666 x: y = 1: 1

Junginio A bruto formulė HN, bet tokio junginio nėra.

Junginys H_2N_2 arba H – N = N – H diimidas. Jis skyla sprogdamas

$H_2N_2 \rightarrow H_2 + N_2$ susidarant lygiems tūriams dujų, kurios yra svarbūs reagentai pramoninei amoniako sintezei. Tačiau diimidas yra dujos, nes jo molekulinė masė nedidelė.

Medžiaga A yra kristalinė, bespalvė ir lengvai skylanti. Tai gali būti bedeguoninės rūgšties amonio druska. Tada jos katijonas NH_4^+, o bruto formulę atitinkantis anijonas N_3^-. Tai amonio azidas NH_4N_3. Sprogdamas jis skyla taip:


$NH_4N_3 \rightarrow 2\ N_2 + 2\ H_2$.

89(L). n(mišinio) = 11,2 l: 22,4 l/mol = 0,5 mol

Jame yra x mol NH_3 ir (0,5 – x) mol H_2

x mol 17 g/mol + (0,5 – x) mol 2 g/mol = 5,5 g

17 x – 2 x = 5,5 – 1,0

15 x = 4,5

x = 0,3 mol NH_3 ir (0,5 – 0,3) mol = 0,2 mol H_2

$\Psi(NH_3)$ = 0,3 mol: 0,5 mol = 0,6 arba 60 %

$\Psi(H_2)$ = 0,2 mol: 0,5 mol = 0,4 arba 40 %

$m(NH_3)$ = 0,3 mol x 17 g/mol = 5,1 g

$m(H_2)$ = 0,2 mol x 2 g/mol = 0,4 g

$\omega(NH_3)$ = 5,1 g: 5,5 g = 0,9273 arba 92,73 %

$\omega(H_2)$ = 0,4 g: 5,5 g = 0,0727 arba 7,27 %

90(L). (1) Pradinio 0,1 M HF tirpalo pH:

HF yra silpna rūgštis HF $\rightleftarrows$ H^+ + F^-, tada $K_{dis}(HF) = ([H^+][F^-])/[HF] = 6{,}67 \cdot 10^{-4}$

Pažymėję, kad $[H^+] = [F^-] = x$ mol/l, o $[HF] = (0{,}1\text{-}x)$ mol/l, ir padarę prielaidą, kad $(0{,}1\text{-}x) \approx 0{,}1$, gauname, kad $x^2 = 6{,}67 \cdot 10^{-5}$, o ištraukę šaknį $x = [H^+] \approx 8{,}167 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Tada pH $\approx$ -lg $8{,}167 \cdot 10^{-3} \approx 2{,}09$.

(2) Pradinio 0,02 M HBr tirpalo pH:

HBr yra stipri rūgštis, tada pH = -lg $2 \cdot 10^{-2} = 1{,}07$.

(3) Pradinio 0,03 M HI tirpalo pH:

HI yra stipri rūgštis, tada pH = -lg $3 \cdot 10^{-2} = 1{,}52$.

(4) Apskaičiuojame rūgščių molių skaičių jų pradiniuose tirpaluose:

(a) $n_{HBr} = 0{,}02 \times 0{,}2 = 0{,}004$ mol; (b) $n_{HI} = 0{,}03 \times 0{,}6 = 0{,}018$ mol; (c) $n_{HF} = 0{,}1 \times 0{,}1 = 0{,}01$ mol;

(5) Apskaičiuojame rūgščių ir $[H^+]$ jonų molines koncentracijas po sumaišymo ir praskiedimo:

(a) $c_{HBr} = 0{,}004/4{,}75 = 8{,}42 \cdot 10^{-4}$ mol/l; (b) $c_{HI} = 0{,}018/4{,}75 = 3{,}79 \cdot 10^{-3}$ mol/l;

$c_{HBr} + c_{HI} = 8{,}42 \cdot 10^{-4} + 3{,}79 \cdot 10^{-3} = [H^+]$ (iš HBr ir HI) $= 4{,}63 \cdot 10^{-3}$ mol/l;

(c) $n_{HF} = 0{,}01/4{,}75 = 2{,}11 \cdot 10^{-3}$ mol/l;

Silpnos rūgšties HF disociacija (žiūrėti (1) dalyje) bus įtakojama $[H^+]$ iš HBr ir HI. Skaičiuojame $[H^+]$ jonų, atsiradusių dėl HF disociacijos, koncentraciją:

Padarę prielaidą, kad po praskiedimo disocijuoja x mol/l HF, pažymime, kad $[H^+] = (x + 4{,}63 \cdot 10^{-3})$ mol/l, $[F^-] = x$ mol/l, o $[HF] = (2{,}11 \cdot 10^{-3} - x)$ mol/l, gauname, kad

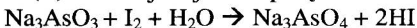
$x = [H^+]$ (iš HF) $= 2{,}53 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

(5) Apskaičiuojame suminę $[H^+]$ jonų molinę koncentraciją ir tirpalo pH po sumaišymo ir praskiedimo:

$[H^+] = 4{,}63 \cdot 10^{-3}$ mol/l (iš HBr ir HI) + $2{,}53 \cdot 10^{-4}$ mol/l (iš HF) $= 4{,}88 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Tada pH = -lg $4{,}88 \cdot 10^{-3} = 2{,}31$.

91(L). Titruojant jodo tirpalą arsenito tirpalu, vyksta reakcija:



$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow Na_3AsO_4 + 2HI$

Joninė lygtis:



$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2I^-$

Kadangi reakcija yra grįžtamoji, kad ji vyktų iki galo, reikia sujungti tirpale esančius, o taip pat reakcijos metu išsiskiriančius vandenilio jonus. Tam naudojamas natrio vandenilio karbonatas:



$H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H_2O + CO_2$

Tam netinka stipraus hidroksido tirpalas, nes jodas, reaguodamas su šarmu, sudaro junginius, nesąveikaujančius su krakmolu:



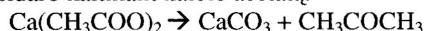
$3I_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$

Titruota 10 ml standartinio jodo tirpalo, kurio koncentracija lygi 0,0275 mol/l. Taigi, jodo kiekis:

$n(I_2) = V \cdot c = 0{,}01 \cdot 0{,}0275 = 0{,}000275$ mol

Pagal reakcijos lygtį titravimui sunaudotas arsenito kiekis:
$n\ (Na_3AsO_3) = 0{,}000275$ mol
Kadangi titruojant sunaudota 12,5 ml arsenito, jo tirpalo koncentracija lygi:
$c(Na_3AsO_3\ \text{tirp.}) = 0{,}000275\ /\ 0{,}0125 = 0{,}022$ mol/l
Arsenito koncentraciją mėginyje galima apskaičiuoti, įvertinus praskiedimą:
$c(Na_3AsO_3\ \text{tirp.}) \bullet V\ (\text{tirp.}) = c\ (Na_3AsO_3\ \text{mėg.}) \bullet V\ (\text{mėg.})$
Iš čia:
$c\ (Na_3AsO_3\ \text{mėg.}) = c(Na_3AsO_3\ \text{tirp.}) \bullet V\ (\text{tirp.})\ /\ V\ (\text{mėg.}) = 0{,}022 \bullet 50\ /\ 11 =$ 0,1 mol/l

92(L). Nuosėdos **D** yra $CaCO_3$, o dujos **E** – CO_2. Taigi galima spėti, kad kai reaktoriaus slėgis buvo p_3, dujų mišinį sudarė O_2 ir CO_2. Užpylus $Ca(OH)_2$ tirpalo, CO_2 buvo absorbuotas, ir todėl reaktoriuje slėgis krito iki slėgio p_4.
Pažymėkime:
$n_4 = n_{O(\text{po reakcijos})}$,
$n_3 = n_{O(\text{po reakcijos})} + n_{CO2}$,
o kadangi pagal idealių dujų dėsnį $n_4/n_3 = p_4/p_3$, tai:
$n_{O(\text{po reakcijos})} \cdot p_3/p_4 = n_{O(\text{po reakcijos})} + n_{CO2}$ arba $n_{CO2} = n_{O(\text{po reakcijos})}(p_3/p_4 - 1)$;
$n_{CO2} = 0{,}13\ n_{O(\text{po reakcijos})}$ ir $n_{O(\text{po reakcijos})} = 7{,}76\ n_{CO2}$
Po to kai reaktorius buvo pakaitintas antrą kartą, skystis **Y** sureagavo su deguonimi, susidarė CO_2 ir H_2O bei liko deguonies. Po to reaktoriui atvėsus iki kambario temperatūros susikondensavo vanduo. Todėl galima parašyti:
$n_2 = n_{O(\text{po reakcijos})} + n_{CO2} + n_{H2O}$, o $n_2/n_3 = (p_2T_3)/(p_3T_2)$ arba
$(p_2T_3)/(p_3T_2)(n_{O(\text{po reakcijos})} + n_{CO2}) = n_{O(\text{po reakcijos})} + n_{CO2} + n_{H2O}$ arba
$n_{H2O} = 0{,}99\ n_{CO2}$
Po to kai pirmą kartą reaktorius buvo pakaitintas, dujinėje fazėje buvo išgaravęs skystis **Y** ir O_2. Todėl galima užrašyti:
$n_1 = n_{O(\text{po reakcijos})} + n_{O(\text{sureagavęs})} + n_y$, o kadangi
$n_1/n_2 = p_1/p_2$ ir $n_{O(\text{po reakcijos})} = 7{,}76\ n_{CO2}$, tai
$(n_{O(\text{sureagavęs})}/n_y) + 1 = 1{,}67\ n_{CO2}/n_y$
Sureagavus **Y** su deguonimi susidarė H_2O ir CO_2. Taigi bendru pavidalu reakciją galima užrašyti
$C_mH_nO_k + r\ O_2 = m\ CO_2 + n/2\ H_2O$, o kadangi $n_{H2O} \approx n_{CO2}$, tai
$C_mH_{2m}O_k + r\ O_2 = mCO_2 + m\ H_2O$, ir $r = (3m\text{-}k)/2$.
Iš kitos pusės $m = n_{CO2}/n_y$ ir $r = n_{O(\text{sureagavęs})}/n_y$. Tada $r + 1 = 1.67\ m$. Kadangi $1{,}67 \approx 5/3$, tai $m = 6 - 3\ k$. Kai $k = 0$, tai junginys **Y** yra C_6H_{12}, bet šiuo atveju neaišku kas yra junginiai X ir Z. Jei $k = 1$, tai junginys **Y** yra $C_3H_6O_1$ arba acetonas, kuris susidaro kaitinant kalcio acetatą.



$Ca(CH_3COO)_2 \rightarrow CaCO_3 + CH_3COCH_3$

Taigi junginys **X** yra $Ca(CH_3COO)_2$
Y yra CH_3COCH_3
Z ir **D** yra $CaCO_3$
E yra CO_2

93(L). 2,381 g yra $BaSO_4$ masė. $n(BaSO_4) = n(SO_4^{2-}) = 2{,}381$ g/233 g/mol = 0,01022 mol.

0,348 g yra metalo oksido masė (paveikus amoniako tirpalu susidarė hidroksidas; kaitinami netirpūs hidroksidai skyla).

Metalo okside deguonies yra tiek pat molių, kiek metalo sulfate yra molių sulfato jonų (sulfato jono krūvis toks pat, kaip deguonies okside).

Vadinasi, metalo okside, kurio masė 0,348 g, yra 0,01022 mol O;

tai sudaro 0,01022 mol·16 g/mol = 0,1635 g

Metalo masė 0,348 g – 0,1635 = 0,1845 g.

Bendru pavidalu metalo oksido formulė yra Me_2O_x, kur x lygus metalo oksidacijos laipsniui.

$$n(\text{Metalo}) = \frac{2}{x}\cdot n(O) = \frac{2}{x}0{,}01022\cdot \quad M(\text{Me}) = \frac{m(Me)}{n(Me)} = \frac{0{,}1845g\cdot x}{2\cdot 0{,}01022}$$

Keisdami x reikšmes tikriname, ar yra tokio oksidacijos laipsnio metalas. Kai x= 3, M(Me) = 27. Tai aliuminis.

Junginys $Al_2(SO_4)_3\cdot yH_2O$

Lieka surasti y.

Pradiniame bandinyje SO_4^{2-} buvo 500/20 = 25 kartus daugiau, negu analizuotose tirpalo porcijose.

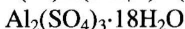
$n(SO_4^{2-})_{pradiniame} = 0{,}01022\cdot 25 = 0{,}2555$ mol

$n(Al^{3+})_{pradiniame} = 0{,}2555/1{,}5 = 0{,}1703$ mol

$m(H_2O) = 56{,}75\text{ g} - 0{,}2555\cdot 96 - 0{,}1703\cdot 27 = 27{,}62$ g

$n(H_2O) = 27{,}62/18 = 1{,}535$ mol

$n(Al):n(SO_4^{2-}):n(H_2O) = 0{,}1703:0{,}2555:1{,}535 = 1:1{,}5:9 = 2:3:18$



$Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$

94(B). 1) Erdvės dalis, kurią užima sferos = $(4\cdot 4/3\cdot \pi r^3)/(4\cdot r/(2^{1/2}))^3 = \pi/(3\cdot(2^{1/2})) = 0.740$

2) Sluoksnio storis, kurį sudaro 1 mol dalelių = V= $(6{,}02\cdot 10^{23}\cdot 4/3\cdot \pi r^3)/0{,}740 = 9.20\cdot 10^{16}\ m^3$

3) Apskaičiuojame vidinius ir išorinius sferos spindulius:

$R_1 = (S/(4\pi))^{1/2} = 6.370597\cdot 10^6$ m.

$R_2 = ((V + 4/3\,\pi R_1^3)/(4/3\,\pi))^{1/3} = 6.370777\cdot 10^6$ m.

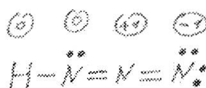
4) Sluoksnio storis: $d = R_2 - R_1 = 180$ m.

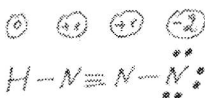
5) Teisingas atsakymas b

6) Didžiausias dalelių skersmuo, kuris tilps: $0.414\cdot 6 = 2.5$ mm

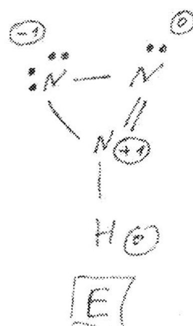
95(B). 1)







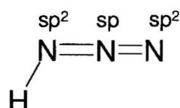


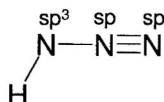


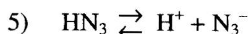
2) A ir B struktūros

3) kampas H–N–N tarp 120° ir 109°, kampas N–N–N 180°

4)





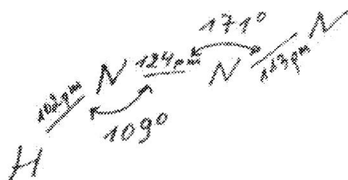


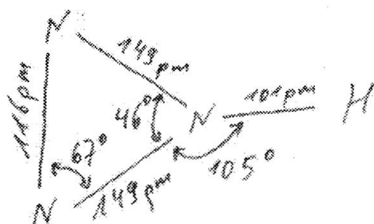
5) $HN_3 \rightleftarrows H^+ + N_3^-$

$x^2/(5{,}00 \cdot 10^{-5} - x) = 1{,}80 \cdot 10^{-5}$

$x = 2{,}23 \cdot 10^{-5}$, pH=4,65

6) $\Delta H_f^\circ = 622 + 2(-285{,}8) = 50{,}4$ kJ/mol







96(B). Seleno rūgšties kiekis n = m / M = 1.29 / 129 = 0.01 mol

1) Tirpalo koncentracija: c_o = n /v = 0.01 / 0.1 = 0.1 mol/ l

2) NaOH kiekviename bandinyje (5 ml): n = c.v = 0.005 • 1 = 0.005 mol

3) pH reikšmės yra nustatytos atsižvelgiant į protolitinę disociaciją vandeniniame tirpale. Sprendžiant uždavinį turėtų būti išanalizuotos skirtingos protolitinės sistemos susidarančios tarp hidroksido jonų ir seleno rūgšties. Formulės skaičiuoti pH atitinkamuose protolitiniuose tirpaluose gali būti išvestos iš atitinkamos cheminės pusiausvyros išraiškos.

26 lentelė

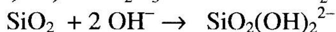
Nr.	Pridėtas NaOH tirpalo tūris, ml	Reakcijos lygtis	Formulė, pagal kurią skaičiuotas pH (žiūrėti pastabas apačioje)	Suskaiči uota pH reikšmė
1.	0	$H_2SeO_3 + H_2O =$ $HSeO_3^- + H_3O^+$	(silpna rūgštis vandenyje) $pH = ½ (pK_1 - \lg c_A)$	1.81
2.	5.00	$H_2SeO_3 + OH^- \rightarrow$ $HSeO_3^- + H_2O$	(buferis) $pH = pK_1 + \lg (c_B / c_A)$	2.62
3.	10.00	$H_2SeO_3 + OH^- \rightarrow$ $HSeO_3^- + H_2O$	(amfolitas) $pH = ½ (pK_1 + pK_2)$	5.47
4.	15.00	$HSeO_3^- + OH^- \rightarrow$ $SeO_3^{2-} + H_2O$	(buferis) $pH = pK_2 + \lg (c_B / c_A)$	8.32
5.	20.00	$HSeO_3^- + OH^- \rightarrow$ $SeO_3^{2-} + H_2O$	(silpna bazė) $pH = ½ (14 + pK_2 + \lg c_B)$	10.66
6.	25.00	OH^- (perteklius)	(stipri bazė) $pH = 14 + \lg c_B$	12.70

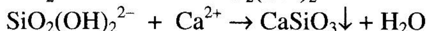
Pastabos:

1. Protolitų koncentracijos nustatant pH (mol/l): 1) H_2SeO_3 0.1; 2) H_2SeO_3 0.05, $HSeO_3^-$ 0.05; 3) $HSeO_3^-$ 0.1; 4) $HSeO_3^-$ 0.05, SeO_3^{2-} 0.05; 5) SeO_3^{2-} 0.1; 6) perteklius OH^- 0.05.

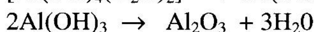
2. Jei skaičiuojant buvo įskaičiuotas tūrio pokytis, tai pH reikšmės gaunamos šiek tiek skirtingos.

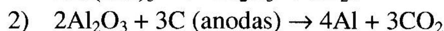

97(T). 1). $Al_2O_3 + OH^- + 7H_20 \rightarrow [Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$


$SiO_2 + 2\,OH^- \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-}$

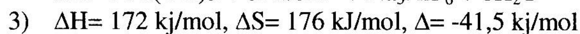

$SiO_2(OH)_2^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSiO_3\downarrow + H_2O$

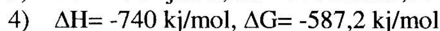

$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + OH^- + 2H_2O$

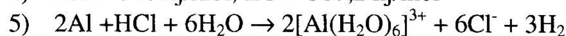

$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_20$

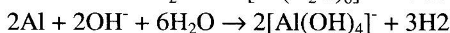

2) $2Al_2O_3 + 3C$ (anodas) $\rightarrow 4Al + 3CO_2$

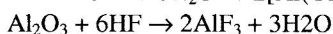

$6HF + Al(OH)3 + 3NaOH \rightarrow Na_3AlF_6 + 6H_2O$

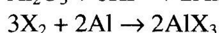

3) $\Delta H = 172$ kj/mol, $\Delta S = 176$ kJ/mol, $\Delta = -41{,}5$ kj/mol


4) $\Delta H = -740$ kj/mol, $\Delta G = -587{,}2$ kj/mol

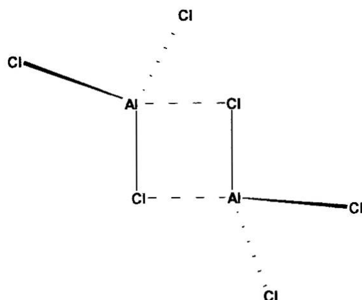

5) $2Al + HCl + 6H_2O \rightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 6Cl^- + 3H_2$


$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H2$


$Al_2O_3 + 6HF \rightarrow 2AlF_3 + 3H2O$


$3X_2 + 2Al \rightarrow 2AlX_3$

6)



7) Al_2O_6: sp^3
$AlCl_3$: sp^2

98(T). a) ne, b) taip, c) taip, d) ne
99(T). A,B,D,C,C.
100(T). A
101(T). B
102(T). D
103(T). B
104(T). b) 4, c) 4.09 Å, d) 1,45 Å
105(T). taip, taip, ne, ne, ne, ne.
106(T). D
107(T). B
108(T). B
109(T). E
110(T). D
111(T). A
112(T). C
113(T). A,B,D
114(T). B
115(L). 1) $HCl_{(aq)} + H_2O_{(s)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
$NaOH_{(kr)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
$2\ H_2O_{(s)} \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

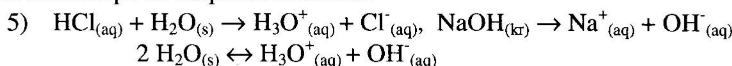
2) 27 lentelė

Medžiaga	Koncentra-cija mol/l	Apskaičiuota jonų koncentracija mol/l		Apskaičiuotas tirpalo		Eksperimentiškai išmatuotas tirpalo pH	Tirpalo Terpė
		H_3O^+	OH^-	pH	pOH		
HCl	10^{-2}	10^{-2}	10^{-12}	2	12	2,0	Rūgšti
HCl	10^{-5}	10^{-5}	10^{-9}	5	9	5,0	Rūgšti
HCl	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	7	7	6,8	Rūgšti
HCl	10^{-8}	10^{-8}	10^{-6}	8	6	6,96	Rūgšti
HCl	10^{-9}	10^{-9}	10^{-5}	9	5	6,99	Rūgšti
H_2O	Grynas	10^{-7}	10^{-7}	7	7	7,00	Neutrali
NaOH	10^{-9}	10^{-5}	10^{-9}	5	9	7,01	Šarminė
NaOH	10^{-8}	10^{-6}	10^{-8}	6	8	7,04	Šarminė
NaOH	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	7	7	7,2	Šarminė
NaOH	10^{-5}	10^{-9}	10^{-5}	9	5	9,0	Šarminė
NaOH	10^{-2}	10^{-12}	10^{-2}	12	2	12,0	Šarminė

3) Labai praskiestų tirpalų pH apskaičiuotas neteisingai;

4) Labai praskiestuose HCl tirpaluose dėl vandens jonizacijos susidaro daugiau H_3O^+ jonų nei jonizuojantis HCl, todėl įprastu būdu apskaičiuotos pH vertės nesutampa su eksperimentinėmis.

Labai praskiestuose NaOH tirpaluose vandens jonizacijos metu susidaro daugiau OH^- jonų negu NaOH disociacija, todėl įprastu būdu apskaičiuotos pH vertės nesutampa su eksperimentinėmis.



5) $HCl_{(aq)} + H_2O_{(s)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$, $NaOH_{(kr)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

$2\ H_2O_{(s)} \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

Vandens joninė sandauga $[H_3O^+]\ [OH^-] = 10^{-14}$ (1)

Iš tirpalo elektrinio neutralumo principo seka, kad:

HCl tirpale NaOH tirpale

$[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-]$

$[OH^-] = [H_3O^+] - [Cl^-]$ (2) $[OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$ (2)

Gautas vertes įstatę į (1) lygtį gauname

$[H_3O^+]\ (\ [H_3O^+] - [Cl^-]\ ) = 10^{-14}$ (3) $[H_3O^+]\ (\ [H_3O^+] + [Na^+]\ ) = 10^{-14}$ (3)

Pažymime $[H_3O^+] = x$ ir sprendžiame gautas kvadratines lygtis

$x(\ x - 10^{-8}) = 10^{-14}$ $x(x + 10^{-7}) = 10^{-14}$

$x^2 - 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$ $x^2 + 10^{-7}x - 10^{-14} = 0$

$x_{1,2} = 0,5\ 10^{-8} \pm (\ (0,5\ 10^{-8}\ )^2 + 10^{-14})^{1/2}$, $x_{1,2} = -0,5\ 10^{-7} \pm (\ (0,5\ 10^{-7}\ )^2 + 10^{-14})^{1/2}$

$x_{1,2} = 0,5\ 10^{-8} \pm (0,25\ 10^{-16} + 10^{-14})^{1/2}$, $x_{1,2} = -0,5\ 10^{-7} \pm (\ (0,25\ 10^{-14} + 10^{-14})^{1/2}$

$x_{1,2} = 0,5\ 10^{-8} \pm (0,0025\ 10^{-14} +1\ 10^{-14})^{1/2}$, $x_{1,2} = -0,5\ 10^{-7} \pm (\ (0,25\ 10^{-14} + 1\ 10^{-14})^{1/2}$

$x_{1,2} = 0,5\ 10^{-8} \pm (1,0025\ 10^{-14})^{1/2}$, $x_{1,2} = -0,5\ 10^{-7} \pm (\ (1,25\ 10^{-14}\ )^{1/2}$

$x_{1,2} = 0{,}05\ 10^{-7} \pm 1{,}00125\ 10^{-7}$
$x_1 = 1{,}05125\ 10^{-7}$
$x_1 = 10^{0{,}0217}\ 10^{-7}$
$x_1 = 10^{-6{,}98}$
$[H_3O^+] = x_1 = 10^{-6{,}98}$
pH = 6,98

$x_{1,2} = -0{,}5\ 10^{-7} \pm 1{,}118\ 10^{-7}$
$x_1 = 0{,}618\ 10^{-7}$
$x_1 = 10^{-0{,}21}\ 10^{-7}$
$x_1 = 10^{-7{,}21}$
$[H_3O^+] = x_1 = 10^{-7{,}21}$
pH = 7,21

116(L). m(Li): m(Na): m(K)
6,94 : 22,99: 39,1
0,3 : 1 : 1,7
0,00374: 0,00675: 0,01314

V(Li) : V(Na) : V(K)
r^3(Li) : r^3(Na) : r^3(K)
$0{,}155^3 : 0{,}189^3 : 0{,}236^3$
0,5541 : 1 : 1,9467

Pereinant nuo ličio prie natrio, atomo masė išauga apie 3 kartus, o tūris tik apie du kartus. Dėl to tankis ρ = m/V padidėja.

Pereinant nuo natrio prie kalio, atomo masė išauga 1,7 karto, o tūris 1,95 karto. Dėl to tankis ρ = m/V sumažėja

ρ(Li) : ρ(Na) : ρ(K)

$$\frac{0.3}{0.5541} : \frac{1}{1} : \frac{1.7}{1.9467}$$

0,54 : 1 : 0,87

Toks tankio kitimas nėra išimtis.

117(L). $n = CV = 10^{-10}$ mol/l x 5 l = 5 10^{-10} mol
$N = n N_A = 5\ 10^{-10}$ mol 6,023 10^{23} molek/mol = 30,115 10^{-13} molekulių
$M(C_9H_{13}NO_3)$ = (9 x 12 + 13 x 1 + 1 x 14 + 3 x 16) g/mol = 183 g/mol
m = n M = 5 10^{-10} mol x 183 g/mol = 915 10^{-10} g adrenalino
Streso būsenoje kraujyje yra m'= CVM = 1000 10^{-10} mol/l x 5 l x 183 g/mol = 915000 10^{-10} g adrenalino.
Per kelias sekundes organizmas išskiria Δm = m' – m = 915000 10^{-10} g – 915 10^{-10}g = 914085 10^{-10} g ≈ 91,41 10^{-6} g arba ≈ 91,41 μg adrenalino.

118(L). $M(MgSO_4 7H_2O)$ =24,32 + 32 + 6 16 + 7 18 = 120,32 + 126 = 246,32
Magnio sulfato masės dalis kristalhidratyje yra lygi
120,32/246,32 = 0,4885
Tirpalui pagaminti reikės m g kristalhidračio, jame bus 0,4885m g $MgSO_4$.
Tirpinio masės dalis tirpale bus lygi
0,4885 m/ (m+300) = 0,25 → 0,4885 m – 0,25 m = 75
0,2385 m = 75
m = 314, 46 g $MgSO_4 7H_2O$.

119(L). Druskos formulė $N_qH_xP_yO_z$

$$q:x:y:z = \frac{21.21}{14} : \frac{6.83}{1} : \frac{23.49}{31} : \frac{48.48}{16}$$

q: x: y: z = 1:515: 6,82 : 0,758 : 3,03

q: x: y: z = 2 : 9 : 1 : 4

Druskos formulė $(NH_4)_2HPO_4$.

Ji gali būti gaunama taip: $2NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$

120(L).

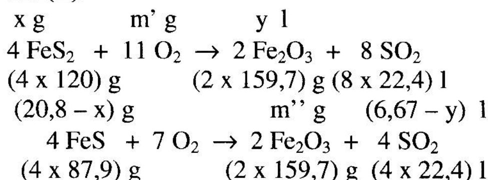
1) Tirpalo tankis buvo didesnis negu vandens tankis, todėl pradžioje skysčiai nesusimaišė.

2) Dėl molekulių chaotiško šiluminio judėjimo, ištirpusios medžiagos molekulės difundavo į vandenį, o vandens molekulės difundavo į tirpalą, todėl per parą ištirpusios spalvotos medžiagos koncentracija visame skysčio tūryje pasidarė vienoda.

3) Sumažėjus tirpalo koncentracijai, sumažėjo jo spalvos intensyvumas ir truputį pakito atspalvis.

4) Tai galėjo būti kalio permanganato $KMnO_4$ tirpalas.

121(L).


x g m' g y l

$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$

(4 x 120) g (2 x 159,7) g (8 x 22,4) l

(20,8 – x) g m'' g (6,67 – y) l

$4\,FeS + 7\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2$

(4 x 87,9) g (2 x 159,7) g (4 x 22,4) l

x g / 480 l = y l / 179.2 l → y = 0,3733 x

(20,8 – x) / 351.6 = (6,67 – y) / 89.6

1863,68 – 89,6 x = 2345,172 –351,6 y

351,6 y – 89,6 x = 2345,172 – 1863,68

351,6 y – 89,6 x = 481,5

351,6 0,3733 x - 89,6 x = 481,5

131,25 x - 89,6 x = 481,5

41,65 x = 481,5

x = 11,56 g FeS_2 w(FeS_2) = 11,56:20,8 = 0,556 arba 55,6 %

ir (20,8 – 11,56) g = 9,24 g FeS w(FeS0 = 9,24:20,8= 0,444 arba 44,4 %

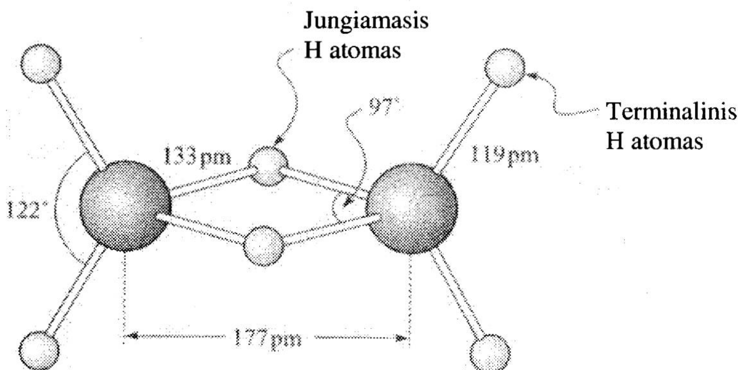
11,56 g /480 g = m' g / 319.36 g ⇒ m' = 7,69 g Fe_2O_3

9,24 g / 351,6 g = m'' g / 319.36 g ⇒ m'' = 8,39 g Fe_2O_3

Kieto likučio masė (7,69 + 8,39) g = 16,08 g Fe_2O_3

122(L). Apskaičiuojame reaguojančių medžiagų kiekius moliais:
$n(B_2O_3)=1{,}71$ mol
$n(Al)=2{,}96$ mol
$n(H_2)=5$ mol
Suskaičiuojame, kiek susidarytų B_2H_6:
Jei sureaguotų visas B_2O_3 – susidarytų 1,71 mol B_2H_6;
Jei sureaguotų visas Al – susidarytų 1,48 mol B_2H_6;
Jei sureaguotų visas H_2 – susidarytų 1,67 mol B_2H_6;
Iš tikrųjų susidarys 1,48mol B_2H_6. Perteklius yra B_2O_3 ir H_2. B_2H_6 masė 41,4g.

Borano BH_3 molekulės yra nepatvarios. Tokios molekulės susidaro tik kaip tarpiniai reakcijų produktai, iš karto dalyvaujantys tolimesnėse reakcijose. BH_3 molekulėje borui tenka tik 6 elektronai (nesusidaro okteto). Pats paprasčiausias stabilus boro hidridas yra **diboranas** B_2H_6. Bet B_2H_6 molekulėje yra tik 12 valentinių elektronų (po 3 iš kiekvieno B atomo ir po 1 iš kiekvieno H atomo). Naudojant įprastinę sampratą apie ryšių susidarymą, B_2H_6 sandarai reikėtų 14 valentinių elektronų, bet tiek ši molekulė neturi. Diborano sandarą parodyta 23 paveiksle.



37 pav. Diborano molekulės struktūra

Du B atomai ir 4 H atomai yra vienoje plokštumoje, sutampančioje su popieriaus lapo plokštuma. Ryšiams tarp šių atomų sudaryti sunaudojami 8 elektronai. Likusieji H atomai sudaro savotiškus tiltelius tarp dviejų boro atomų. Toks ryšys labai neįprastas. Vienas B–H–B tiltelis turi tik du elektronus. Tokie ryšiai vadinami tricentriais dvielektroniais ryšiais. Tiltelinių ryšių susidarymas būdingas ir sudėtingesnės sandaros boranams, pavyzdžiui B_5H_9, kuriame susidaro ne tik B–H–B, bet ir B–B–B daugiacentriai ryšiai. Boro hidridai – labai įdomios medžiagos. Su jais susiję nemaža naujų atradimų chemijoje. Boro hidridai katalizuoja daug organinių reakcijų, juos plačiai naudojai chemikai organikai.

123(L). 1) *a*) Kadangi yra žinomos $H_2O(k)$ ir $H_2O(s)$ susidarymo termocheminės lygtys, taikant Heso dėsnį galima surasti virsmo $H_2O(k,\ 0\ °C) \rightarrow H_2O(s,\ 0\ °C)$ šilumą:



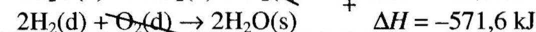
$$2H_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2H_2O(k) \qquad \Delta H = -583{,}6\ kJ$$



$$2H_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2H_2O(s) \qquad \Delta H = -571{,}6\ kJ$$



$$2H_2O(k) \rightarrow 2H_2(d) + O_2(d) \qquad \Delta H = 583{,}6\ kJ$$



$$2H_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2H_2O(s) \qquad \Delta H = -571{,}6\ kJ \qquad +$$



$$2H_2O(k) \rightarrow 2H_2O(s) \qquad \Delta H = 583{,}6\ kJ + (-571{,}6\ kJ) = 12{,}0\ kJ$$

Tuo remiantis galime teigti, kad norint išlydyti 1 molį ledo reikia sunaudoti $\Delta H = 12{,}0\ kJ / 2 = 6\ kJ$ šilumos. Norint ištirpinti 1 kg ledo $H_2O(k)$ reiktų sunaudoti 1000 g / 18 g/mol • 6 kJ/mol = 333,3 kJ šilumos.

Kadangi sudeginus 1 mol metano išsiskiria 890 kJ šilumos, tuomet norint išlydyti 1 kg $H_2O(k)$ reikia sudeginti 333,3 kJ / 890 kJ/mol = 0,374 mol arba 0,374 mol • 22,4 L/mol = 8,389 L (n.s.) gryno CH_4. Šis kiekis metano būtų 8,389 L • 100% / 96% = 8,739 litruose (n.s.) gamtinių dujų.

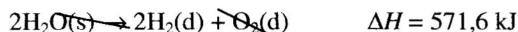
b) Suskaičiuoti šilumos kiekį, reikalingą sušildyti 1 kg $H_2O(s)$ nuo 0°C iki 100°C ir žinant $H_2O(s)$ molinę šiluminę talpą galima tik su sąlyga, kad ji yra pastovus dydis šiame temperatūros intervale. Tokiu atveju

(šilumos kiekis *Q*) = (vandens kiekis *n*) • (temperatūros intervalas ΔT) • (molinė šiluminė talpa *C*) Q = 1000 g / 18 g/mol • 100 K • 74,88 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$ = 416000 J = 416,0 kJ

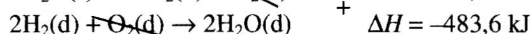
416,0 kJ / 890 kJ/mol = 0,467 mol arba 0,467 mol • 22,4 L/mol = 10,47 L (n.s.) gryno CH_4

Šis kiekis metano būtų 10,47 L • 100% / 96% = 10,91 litruose (n.s.) gamtinių dujų

c) Ši uždavinio dalis sprendžiama lygiai taip pat kaip ir (a):



$$2H_2O(s) \rightarrow 2H_2(d) + O_2(d) \qquad \Delta H = 571{,}6\ kJ$$



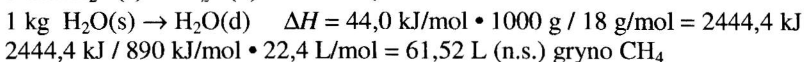
$$2H_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2H_2O(d) \qquad \Delta H = -483{,}6\ kJ \qquad +$$



$$2H_2O(s) \rightarrow 2H_2O(d) \qquad \Delta H = 571{,}6\ kJ + (-483{,}6\ kJ) = 88{,}0\ kJ$$



1 mol $H_2O(s) \rightarrow H_2O(d)$ $\Delta H = 44{,}0\ kJ$



1 kg $H_2O(s) \rightarrow H_2O(d)$ ΔH = 44,0 kJ/mol • 1000 g / 18 g/mol = 2444,4 kJ

2444,4 kJ / 890 kJ/mol • 22,4 L/mol = 61,52 L (n.s.) gryno CH_4



61,52 L • 100% / 96% = 64,09 L (n.s.) gamtinių dujų.

2) Į abu šiuos klausimus atsakyti padėtų fazinė vandens diagrama ($p = f(T)$).

a) Norint kad ledas lydytųsi žemesnėje nei 0 °C temperatūroje reiktų jį "suslėgti" (padidinti slėgį). Tai, pavyzdžiui vyksta, kai čiuožėjas stovi su

pačiūžomis ant ledo: kadangi su ledu pačiūžos liečiasi palyginus mažu sąlyčio paviršiumi kartu su čiuožėju sukurdamos gan nemažą slėgį į ploto vienetą. Dėl šios priežasties ledo paviršiuje susidaro labai plonas skysto vandens sluoksnelis, kuriuo pačiūžos ir slysta. Neapsigausime sakydami, kad pačiūžos iš tikrųjų slysta skysto vandens paviršiumi.

b) Norint, kad vanduo virtų žemesnėje, negu 100 °C temperatūroje, reiktų sumažinti atmosferos slėgį. Tai pastebėti galima vandenį verdant kalnuose. Pavyzdžiui Denveryje (JAV, Kolorado valstija) kuris yra 1,6 km aukštyje virš jūros lygio, normalus atmosferos slėgis apytikriai lygus 630 mmHg, tuo būdu grynas vanduo ten užverda jau 95°C temperatūroje.

3) Esant šiomis sąlygomis, t.y. 0,01 °C temperatūrai ir 4,56 mm Hg slėgiui pusiausvyroje yra visi trys vandens būviai – garai, skystas vanduo ir ledas. Fazinėje vandens diagramoje ($p = f(T)$) šiame taške susikerta visos trys fazių pusiausvyra apibrėžiančios kreivės.

124(L). 1) Silpnos vienprotonės rūgšties tirpale molinė vandenilio jonų koncentracija $[H^+]$, molinė rūgšties koncentracija c ir disociacijos konstanta K_a susiję žinoma lygtimi:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c-[H^+]}. \qquad (1)$$

Vandenilio jonų koncentracija $[H^+] = 10^{-pH}$, taigi, pradiniame tirpale $[H^+] = 10^{-1,70} = 0,0200$, o dvigubai praskiestame $[H^+] = 10^{-1,89} = 0,0129$. Pritaikę *(1)* lygtį pradiniam tirpalui, gausime: $K_a = \frac{0,02^2}{c-0,02}$, o dvigubai praskiestam: $K_a = \frac{0,0129^2}{\frac{c}{2}-0,0129}$, čia c yra pradinio tirpalo koncentracija. Išsprendę tiesinę lygčių sistemą

$$\begin{cases} K_a = \dfrac{0,02^2}{c-0,02} \\ K_a = \dfrac{0,0129^2}{\frac{c}{2}-0,0129} \end{cases}.$$

gauname: $c = 0,0545$ ir $K_a = 0,0116$.

Ats.: c = 0,0545 mol/l ir K_a = 0,0116 mol/l.

2) 1 L tirpalo yra 0,0545 moL rūgšties, o jos masė yra 1000ml×1,000g/ml×0,00373 = 3,73g. Iš čia rūgšties molinė masė: $M = \frac{3,73g}{0,0545moL}$ = 68,4 g/moL. Vandenilio masė 1 moL rūgšties: $m(H)$ = 0,0146×68,4g = 1,00 g (1 moL), deguonies masė: $m(O)$ = 0,4672×68,6g = 32,05 g (2 moL) ir nežinomo elemento X masė: $m(X)$ = 68,6g - $m(H)$ - $m(O)$ = 68,6g – 1,00g –32,05g = 35,6 g. 1 moL rūgšties gali būti n moL elemento X, tuomet jo molinė masė bus $\frac{35,6}{n}$ g/moL. Kam lygus n? Iš uždavinio sąlygos to pasakyti negalime, tačiau iš patirties žinome, kad n gali būti tik natūrinis skaičius. Todėl spėjame: tarkime, n = 1, tuomet elemento X molinė masė $M(X)$ = 35,6 g/moL (tinka Cl). Spėjame toliau: n = 2, $M(X)$ = 17,8 g/moL (tokio elemento nėra), n = 3, $M(X)$ = 11,9 g/moL (tinka C), n = 4, $M(X)$ = 8,9 g/moL (tinka Be) ir pagaliau n = 5, $M(X)$ = 7,1 g/moL (tinka Li). Toliau spėti didinant n nebėra prasmės. Vienintelis junginys tenkinantis uždavinio sąlygą yra $HClO_2$. Rūgšties, kurios formulė HC_3O_2 nėra. HBe_4O_2 ir HLi_5O_2 taip pat neegzistuoja.

125(L). 1) Tarkime, kad uolienos mėginio masė lygi 100g. Tuomet oksidų procentus galima traktuoti kaip gramus, o geležies masė mėginyje bus:

$$m(Fe) = \frac{m(Fe_2O_3) \times 2 \times M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{7,89 \times 111,70}{159,70} = 5,52g$$

Kadangi geležis yra tik geležies chromito sudėtyje, galima surasti pastarojo masę šimte gramų rūdos:

$$m(Fe(CrO_2)_2 = \frac{M(Fe(CrO_2)_2) \times m(Fe)}{M(Fe)} = \frac{223,85 \times 5,52}{55,85} = 22,12g$$

Tai atitinka 22,12% $Fe(CrO_2)_2$.

Chromo masė geležies chromite:

$$m_1(Cr) = \frac{m(Fe(CrO_2)_2) \times 2 \times M(Cr)}{M(Fe(CrO_2)_2)} = \frac{22,12 \times 104,0}{223,85} = 10,28g$$

Chromo masė mėginyje:

$$m_2(Cr) = \frac{m(Cr_2O_3) \times 2 \times M(Cr)}{M(Cr_2O_3)} = \frac{45,60 \times 104}{152,0} = 31,20g$$

Kadangi chromas įeina ir į $Fe(CrO_2)_2$ ir į $Mg(CrO_2)_2$ sudėtį, chromo masė magnio chromite bus lygi:

$$m_3(Cr) = m_2(Cr) - m_1(Cr) = 31,20 - 10,28 = 20,92g$$

Tuomet magnio chromito masė:

$$m(Mg(CrO_2)_2) = \frac{M(Mg(CrO_2)_2) \times m_3(Cr)}{2 \times M(Cr)} = \frac{192{,}31 \times 20{,}92}{104} = 38{,}68g$$

Tai atitinka 38,68 % $Mg(CrO_2)_2$.

Jame esančio magnio masė lygi:

$$m_1(Mg) = \frac{m(Mg(CrO_2)_2) \times M(Mg)}{M(Mg(CrO_2)_2)} = \frac{38{,}68 \times 24{,}31}{192{,}31} = 4{,}89g$$

Magnio masė mėginyje:

$$m_2(Mg) = \frac{m(MgO) \times M(Mg)}{M(MgO)} = \frac{16{,}12 \times 24{,}31}{40.31} = 9{,}72g$$

Magnio masė magnio karbonate:

$$m_3(Mg) = m_2(Mg) - m_1(Mg) = 9{,}72 - 4{,}89 = 4{,}83g$$

Tuomet magnio karbonato masė:

$$m(MgCO_3) = \frac{M(MgCO_3) \times m_3(Mg)}{M(Mg)} = \frac{84{,}32 \times 4{,}83}{24{,}31} = 16{,}75g$$

Tai atitinka 16,75% $MgCO_3$

Taigi, kalcio silikato masė mėginyje:

$$m(CaSiO_3) = 100 - (m(Fe(CrO_2)_2) + m(Mg(CrO_2)_2) + m(MgCO_3)) =$$
$$100 - (22{,}12 + 38{,}68 + 16{,}75) = 100 - 77{,}55 = 22{,}45g$$

Tai atitinka 22,45% $CaSiO_3$.

2) Molinius santykius paskaičiuojame taip:

$$n(Fe(CrO_2)_2) : n(Mg(CrO_2)_2) : n(MgCO_3) : n(CaSiO_3) =$$
$$= \frac{m(Fe(CrO_2)_2)}{M(Fe(CrO_2)_2)} : \frac{m(Mg(CrO_2)_2)}{M(Mg(CrO_2)_2)} : \frac{m(MgCO_3)}{M(MgCO_3)} : \frac{m(CaSiO_3)}{M(CaSiO_3)} =$$
$$= \frac{22{,}12}{223{,}85} : \frac{38{,}68}{192{,}31} : \frac{16{,}75}{84{,}32} : \frac{22{,}45}{116{,}17} = 0{,}10 : 0{,}20 : 0{,}20 : 0{,}19 \approx 1 : 2 : 2 : 2$$

Paveikus rūdą koncentruota HCl, vyko tokios reakcijos:

3) su magnio karbonatu:


$MgCO_3 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + CO_2 + H_2O$

Joninė lygtis:


$MgCO_3 + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^- + CO_2\uparrow + H_2O$

4) su kalcio silikatu:

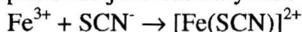

$CaSiO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + SiO_2 + H_2O$

Joninė lygtis:


$CaSiO_3 + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^- + SiO_2 + H_2O$

5) Fe^{3+} koncentracija standartiniame tirpale: 0,5166 g /(55,85 g/mol × 0,1 L) = $9{,}25 \times 10^{-2}$ mol/l.

Reaguojant geležies (III) jonams su rodanido (tiocianato) jonais, vyksta kompleksinio jono susidarymas:


$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$

Naudojant Bero dėsnį, tiriamo ir standartinio tirpalo absorbcija lygi:

$A_{tir}=\varepsilon_{tir}\, l_{tir}\, C_{tir}$ $\qquad$ $A_{st}=\varepsilon_{st}\, l_{st}\, C_{st}$;

Atliekant matavimus vienoduose indeliuose, atstumas, kurį šviesos spindulys nueina absorbuojančios medžiagos tirpale bus vienodas, t.y. $l_{tir}= l_{st}$. Tuomet galima parašyti:

$$l_{tir} = \frac{A_{tir}}{\varepsilon_{tir} \times C_{tir}} \quad \text{ir} \quad l_{st} = \frac{A_{st}}{\varepsilon_{st} \times C_{st}}$$

$$\frac{A_{tir}}{\varepsilon_{tir} \times C_{tir}} = \frac{A_{st}}{\varepsilon_{st} \times C_{st}}$$

Kadangi ir tiriamajame ir standartiniame tirpale susidaro tas pats junginys-geležies kompleksas su rodanido jonais, jų šviesos absorbcijos koeficientai yra vienodi, t.y. $\varepsilon_{tir}= \varepsilon_{st}$:

$$\frac{A_{tir}}{C_{tir}} = \frac{A_{st}}{C_{st}}$$

Tuomet tiriamo tirpalo koncentracija:

$$C_{tir} = \frac{A_{tir} \times C_{st}}{A_{st}} = \frac{0{,}27 \times 9{,}25 \times 10^{-2}}{0{,}50} = 0{,}05 mol/l$$

Tuomet 100 ml tirpalo geležies yra:

$$n = C_{tir} \times V = 0{,}05 \times 0{,}1 = 0{,}005 mol$$

Toks geležies kiekis atitinka geležies masę:

$$m(Fe) = 0{,}005 \times 55{,}85 = 0{,}28 g$$

Apskaičiuojame tokią geležies masę atitinkančią geležies oksido masę:

$$m(Fe_2O_3) = \frac{M(Fe_2O_3) \times m(Fe)}{2 \times M(Fe)} = \frac{159{,}7 \times 0{,}28}{111{,}7} = 0{,}40 g$$

Tai sudaro mėginio masės dalį:

$$W(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3) \times 100\%}{m(meginio)} = \frac{0{,}40 \times 100\%}{5{,}39} = 7{,}42\%$$

126(L). 1) Vienas iš galimų uždavinio sprendimo kelių - pradėti nuo paskutinio reakcijos produkto nagrinėjimo. Pirmiausia siūlytumėme žinant junginio termogramą apskaičiuoti visų produktų molines mases: tarkime, kad liko 1 mol galutinio produkto, tada pradinės ir visų tarpinių lakių ir nelakių medžiagų buvo irgi po 1 molį.

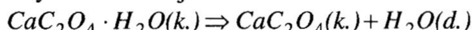
Žinant, kad junginio G M(G)=56,1 g/mol, ir jis sudaro 38,4% procentus pradinio junginio masės, galime apskaičiuoti M(A).

$$M(A) = \frac{M(G)}{0.384}; \Rightarrow M(A) = 146.1 g/mol$$

Iš kreivės taip pat matome, kad junginys C sudaro 87.7% junginio A masės:

$$M(C) = M(A) \cdot 0.877; \Rightarrow M(C) = 128.1 g/mol$$

o vykstant reakcijai:



$$CaC_2O_4 \cdot H_2O(k.) \Rightarrow CaC_2O_4(k.) + H_2O(d.)$$

išsiskyrusios medžiagos B, molio masė:

$$M(B) = M(A) - M(C); \Rightarrow M(B) = 18.0 g/mol$$

Savaime suprantama, kad išsiskyręs junginys B – vanduo, apie tai galime spręsti ne tik iš šio junginio molio masės, bet ir žemos pradinio junginio A skilimo temperatūros (~ 160 ^{0}C – 216 ^{0}C). Galime daryti išvadą, kad pradinis junginys yra kažkokio junginio kristalohidratas. Be to žinodami, kad skylant 1 mol, medžiagos A išsiskyrė 1 mol vandens, darome išvadą - tai monohidratas.

Sekantis etapas – junginio C skilimas:



$$CaC_2O_4(k.) \Rightarrow CaCO_3(k.) + CO(d.)$$

susidaręs junginys E sudaro 68,5 % junginio A masės, vadinasi:

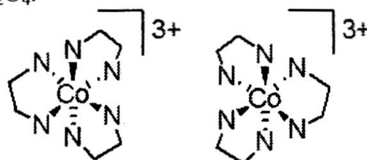
$$M(E) = M(A) \cdot 0.685; \Rightarrow M(E) = 100.1 g/mol$$

o išsiskyrusios medžiagos D molinė masė:

$$M(D) = M(C) - M(E); \Rightarrow M(E) = 28.0 g/mol$$

Kadangi žinoma, kad tai dujinis oksidas, tai galėtų būti tik CO, nes jo vienintelio tokia molekulinė masė. Taip pat iš kreivės duomenų žinodami, kad po ilgo kaitinimo aukštoje temperatūroje (~ 800 ^{0}C) liko tik kieta kristalinė medžiaga G, darome išvadą, kad šiame uždavinyje kalbama apie kažkokio elemento organinės rūgšties druską, kuriai skylant išsiskiria anglies (II) oksidas. Greičiausiai tokios molekulinės masės gali būti tik acetatai ir oksalatai. Kadangi dauguma acetatų kaitinami pirmiausia dekarboksilinasi išsiskiriant CO_2, o oksalatai skyla iki karbonatų išsiskiriant CO, aišku, kad C yra kažkokio elemento oksalatas.

Iš TGA kreivės duomenų matome, kad skylant vienam moliui metalo oksalato išsiskiria vienas molis anglies (II) oksido, tuomet aišku, kad tai monooksalatas, o katijono krūvis 2+, nes $C_2O_4^{2-}$ jono krūvis 2-, ir stechiometrinis santykis 1:1, tada junginio formulė: MeC_2O_4.



Iš turimų duomenų aišku, kad junginys E yra dvivalenčio metalo karbonatas $MeCO_3$, tai patvirtina ir jo skilimas išsiskiriant CO_2 ~600 ^{0}C temperatūroje (dujos F sudrumsčia $Ca(OH)_2$ tirpalą), iš čia:

$$M(Me) = M(E) - M(CO_3^{2-}); \Rightarrow M(Me) = 40.1 g/mol$$

Dvivalentis metalas, kurio oksidacijos laipsnis +2, o santykinė atominė masė 40,1 g/mol – kalcis. Ir vyko reakcija:



$$CaCO_3(k.) \Rightarrow CaO(k.) + CO_2(d.)$$

Iš turimų duomenų aišku, kad skilus kalcio karbonatui likusi medžiaga G - kalcio oksidas.

Kalcio oksido tankio apskaičiavimas:

Iš pav. matyti kad vienai CaO elementariajai gardelei tenka: 4 oksido anijonai (didesni ir šviesesni rutuliukai, r(O^{2-}) =140 pm), 6 po 1/2 jono, kubo sienelių centruose, t.y 6.1/2=3 ir 8 po 1/8 jono kubo viršūnėse, t.y 8. 1/8=1, viso 3+1 = 4. Taip pat apskaičiuojame ir Ca katijonų skaičių elementariojoje CaO gardelėje(mažesni ir tamsesni rutuliukai, r(Ca^{2+})=100 pm): 12 po 1/4 jono kubo kraštinių viduryje, t.y 12. 1/4=3 ir vienas jonas gardelės centre, viso 3+1=4. Kadangi jonų stechiometrinis santykis 1:1, vadinasi gardelei tenka 4 stuktūriniai CaO vienetai (Z=4). Tankiu vadinamas kūno masės ir tūrio santykis: ρ=m/V. Čia masė m - vienos CaO elementariosios gardelės masė, o V jos tūris. Vieno medžiagos formulinio arba struktūrinio vieneto masė lygi M(G)/N_A, N_A - Avogadro skaičius. Kadangi gardelei tenka 4 vienetai vadinasi gardelės masė:

$$m = \frac{Z \cdot M(G)}{N_A}$$

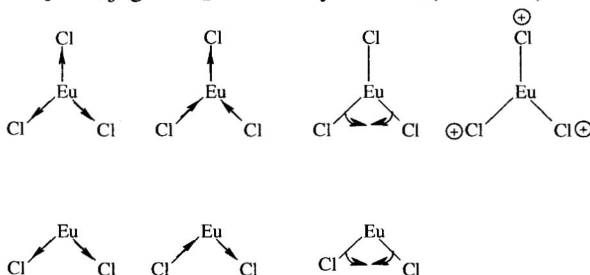
Sąlygoje paskyta, kad gardelė kubinė, o jos parametras a, t.y kubo sienelės ilgis. Tada jos tūris V=a^3. Iš čia jos tankis:

$$\rho = \frac{Z \cdot M(G)}{N_A \cdot a^3}; \Rightarrow \rho = 3.35 g/cm^3$$

127(B).

1) Eu (M = 152 g·mol^{-1})

2) IR spektras įrodo, jog $EuCl_2$ molekulė yra lenkta (ne tiesinė):



3) Pirmasis chemikas:

Oksidacija ore: 2 Eu + O_2 → 2 EuO

EuO + H_2O → $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$

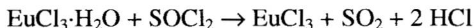
4 [$Eu(OH)_2 \cdot H_2O$] + O_2 → 4 $Eu(OH)_3$ + 2 H_2O

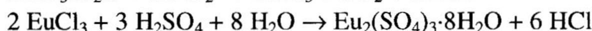
Eu + 3 H_2O → $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$ + H_2

4 [$Eu(OH)_2 \cdot H_2O$] + O_2 → 4 $Eu(OH)_3$ + 2 H_2O

$Eu(OH)_3$ + 3 HCl → $EuCl_3$ + 3 H_2O

Balti kristalai, gauti išgarinus tirpalą - $EuCl_3 \cdot H_2O$.

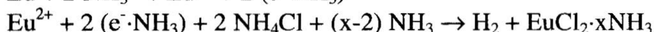

$EuCl_3 \cdot H_2O + SOCl_2 \rightarrow EuCl_3 + SO_2 + 2\ HCl$

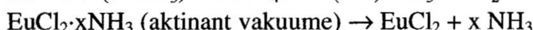

$2\ EuCl_3 + 3\ H_2SO_4 + 8\ H_2O \rightarrow Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O + 6\ HCl$

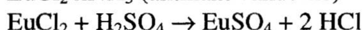
$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ yra mažai tirpus vandenyje, todėl nusėdimas nėra pilnas.

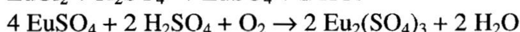
Antrasis chemikas:


$Eu + 2\ NH_3 \rightarrow Eu^{2+} + 2\ (e^- \cdot NH_3)$

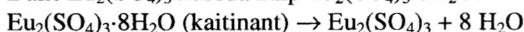

$Eu^{2+} + 2\ (e^- \cdot NH_3) + 2\ NH_4Cl + (x\text{-}2)\ NH_3 \rightarrow H_2 + EuCl_2 \cdot xNH_3$


$EuCl_2 \cdot xNH_3$ (aktinant vakuume) $\rightarrow EuCl_2 + x\ NH_3$


$EuCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow EuSO_4 + 2\ HCl$


$4\ EuSO_4 + 2\ H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2\ Eu_2(SO_4)_3 + 2\ H_2O$

Dalis $Eu_2(SO_4)_3$ nusėda kaip $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.


$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (kaitinant) $\rightarrow Eu_2(SO_4)_3 + 8\ H_2O$

128(B). 1) Kieto **A** elementinės analizės rezultatai: C:H:Cl = 1:5:1. ^{1}H BMR duomenys rodo, jog CH_2 grupė yra prisijungusi prie elektroneigiamo atomo X, pavyzdžiui, Cl, O, N. Žinant, jog tik vienas papildomas X atomas A molekulėje duoda C:H:Cl:X = 1:5:1:14.0/M(X), o X priskyrus azotui: C:H:Cl:N = 1:5:1:1, tada - $C_2H_{10}Cl_2N_2$, tiksliau: $NH_2CH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$, etilendiamino dihidrochloridas (en·2HCl).

C:H:Cl santykis **B** yra 6:26:3. ^{1}H ir ^{13}C BMR poslinkiai molekulėse **A** ir **B** yra panašūs, tai leidžia teigti, jog struktūriškai **A** žymiai nepasikeitė nuo **B**. Todėl B irgi turi azoto, ir jo atomų skaičius lygus C skaičiui. Iš šios loginės prielaidos seka, jog C:H:Cl:N = 6:26:3:6, ir kiti likę 20.6% gali būti Co ar O, arba abiejų. Na buvimas B molekulėje gali būti atmestas. Vieno Co atomas B molekulėje duoda 16.2%, kiti4.4% atitinka O. Taigi molekulinė B formulė - $C_6H_{26}Cl_3N_6CoO$. Akivaizdu, 3 en molekulės yra jos sudėtyje ir B yra Co kompleksas: $[Co(en)_3]Cl_3 \cdot H_2O$.

Apie **C** mes žinome: (a) C:H:Cl = 4:10:1; (b) 2 skirtingi C atomai; (c) gautas iš **B**, tad turi Co.

2) (±)$[Co(en)_3]Cl_3 \cdot H_2O$ gali būti išskirtas į du enantiomerus **B1** ir **B2**.

Labiausiai paplitęs enantiomerų išskyrimo metodas yra jų pavertimas diastereoizomerais, kurie gali būti išskirti dėl skirtingų fizinių savybių. Tam gali būti naudojama optiškai aktyvi (2R,3R)-(+)-vynuogių rūgštis, kurią pažymėkim [(+)tart]. $[(+)Co(en)_3][(+)tart]Cl$ yra mažiau tirpus už $[(-)Co(en)_3][(+)tart]Cl$ ir gali būti iškristalintas iš tirpalo.

Kiti atskyrimo metodai: (a) "rankinis" arba Pastero, taikomas labai retai; (b) chromatografija naudojant chiralinę fazę; (c) chiralinė katalizė.

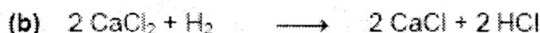
3. Redukuojant $[Co(en)_3]^{3+}$ Zn amalgama, jis paverčiamas į $[Co(en)_3]^{2+}$ (**D**). Jis negali būti išskirtas į enatiomerus, nes Co^{2+} kompleksai nėra patvarūs.

4. Reaguojant $[Co(en)_3]^{3+}$, CH_2O ir NH_3 duoda makrobiciklinį kompleksą, kuriame ligandai visiškai inkapsuliuoja kobalto joną.

CH_2O kondensacija su surištu deprotonizuotu aminu norint gauti koordinuotą karbinolaminą vyksta eliminuojant vandenį. Susidariusį iminą atakuoja NH_3 ir susidaro *gem*-diaminas. Papildomai pridėjus formaldehido ir susidarius iminui vyksta vidumolekulinė kondensacija tarp *gem*-diamino ir imino, susidarant pirmajam šešianariui ciklui. Kito imino susidarymas ir jo kondensacija su antriniu aminu suformuoja uždarą sistemą, o procesui pasikartojus priešingoje oktaedrinėje pusėje, susidaro kompleksas su visiškai uždarytu metalo jonu.

129(T). 1)







2) Kalcis ir kalcio chloridas.

3)

100 % –(m/m% Ca + m/m% Cl) = m/m% X

100 % –(52.36% + 46.32%) = 1.32% X

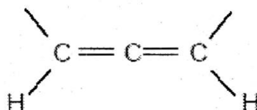
mol% of Ca = 52.36 m/m% / M(Ca)
= 52.36 m/m% / 40.08 g mol^{-1}
= 1.31 mol%

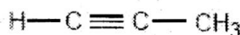
mol% of Cl = 46.32 m/m% / M (Cl)
= 46.32 m/m% / 35.45 g mol^{-1}
= 1.31 mol%

mol% of X = 1.32 % X / M (H)
= 1.32 % X / 1.01 g mol^{-1}
= 1.31 mol%

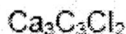
n(Ca) : *n*(Cl) : *n*(H) = 1 : 1 : 1

4)





5)



$Ca_3C_3Cl_2$

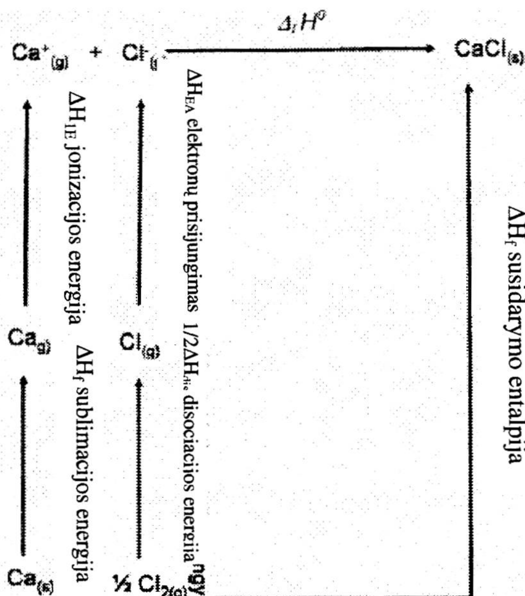
6)

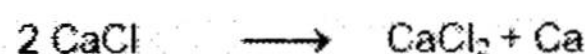
a)

$r(Ca^+)/r(Cl^-) = 120\ pm/167\ pm = 0.719$

NaCl	**CsCl**	**ZnS**	**BN**
x	☐	☐	☐

b)





38 pav. Borno-Haberio ciklas.

$\Delta_f H^0$ (CaCl) $= \Delta_{subl}H^0(Ca) + \Delta_{1.IE}H(Ca) + ½\ \Delta_{diss}H(Cl_2) + \Delta_{EA}H(Cl) + \Delta_L H(CaCl)$

$= (159.3 \quad + 589.7 \quad + 120 \quad - 349.0 \quad - 751.9)$ kJ mol^{-1}

(1) (0.5) (1) (0.5) (1)

$\Delta_f H^0$(CaCl) $= -231.9$ kJmol^{-1}

7)

$2\ CaCl \longrightarrow CaCl_2 + Ca$

$\Delta H = \Delta_f H^0(CaCl_2) - 2\ \Delta_f H^0(CaCl) = -796.0$ kJ mol^{-1} $+ 463.8$ kJ mol^{-1} $= -332.2$ kJ mol^{-1}

130(L). $m(A_2B_2O_3) = 100g$
$m_1(O) = m(A_2B_2O_3) \cdot \omega_1(O) = 100\ g \cdot 0{,}2526 = 25{,}26\ g$

$$n_1(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{25{,}26\ g}{16\ g/mol} = 1{,}579\ \text{mol},$$

pagal formulę $n(A_2B_2O_3) = \dfrac{n(O)}{3} = \dfrac{1{,}579\ mol}{3} = 0{,}526$ mol.

$$M(A_2B_2O_3) = \frac{100\ g}{0{,}526\ mol} = 190\ \text{g/mol}.$$

$M(A_2B_2O_3) = 2M(A) + 2M(B) + 3M(O) = 2M(A) + 2M(B) + 3 \cdot 16 = 190$

$2M(A) + 2M(B) = 142$.
$m(A_2BO_4) = 100\ g$
$m_2(O) = m(A_2BO_4) \cdot \omega_2(O) = 100\ g \cdot 0{,}3678 = 36{,}78\ g$

$$n_2(O) = \frac{36{,}78\ g}{16\ g/mol} = 2{,}3\ \text{mol},$$

$$n(A_2BO_4) = \frac{n_2(O)}{4} = \frac{2{,}3\ mol}{4} = 0{,}575\ \text{mol}.$$

$$M(A_2BO_4) = \frac{100\ g}{0{,}575\ mol} = 174\ \text{g/mol}.$$

$M(A_2BO_4) = 2M(A) + M(B) + 4M(O) = 2M(A) + M(B) + 4 \cdot 16 = 174$

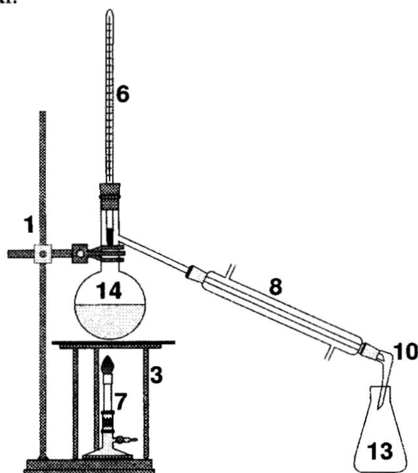
$2M(A) + M(B) = 110$
Sudarome lygčių sistemą:
$2M(A) + 2M(B) = 142$ (1)
$2M(A) + M(B) = 110$ (2)
Iš (1) lygties išsireiškiame $2M(A)$:
$2M(A) = 142 - 2M(B)$ ir įstatome į (2) lygtį:
$142 - 2M(B) + M(B) = 110$
$- M(B) = 110 - 142$
$M(B) = 32$
Gautą $M(B)$ vertę įstatome į (1) lygtį:
$2M(A) + 32 = 142$

$2M(\text{A}) = 142 - 32$
$M(\text{A}) = 39$

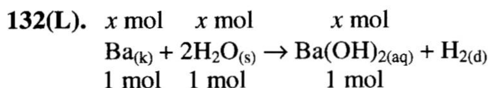
131(*L*).

1. Laboratorinis stovas;
2. Grūstuvėlė su grūstuvėliu;
3. Trikojis (su liepsnos sklaidytuvu);
4. Tiglis;
5. Porcelianinė lėkštelė;
6. Termometras;
7. Dujų degiklis;
8. Tiesusis šaldytuvas;
9. Matavimo pipetė;
10. Alonžas
11. Dalijamasis piltuvas;
12. Apvaliadugnė kolba;
13. Kūginė kolba;
14. Viurco kolba;
15. Trikampis;
16. Cheminė stiklinė;
17. Plokščiadugnė kolba;
18. Matavimo cilindras;

Distiliuoto vandens gavimui bus reikalingi: 1, 3, 6, 7, 8, 10, 13 (arba 16) ir 14 indai.



132(L).



$$\begin{array}{ccccccc} x \text{ mol} & & x \text{ mol} & & x \text{ mol} & & \\ Ba_{(k)} & + & 2H_2O_{(s)} & \rightarrow & Ba(OH)_{2(aq)} & + & H_{2(d)} \\ 1 \text{ mol} & & 1 \text{ mol} & & 1 \text{ mol} & & \end{array}$$

Pažymime, kad paimto bario kiekis yra x mol. Pagal reakcijos lygtį susidaro x molių $Ba(OH)_2$ ir x molių H_2.

$Ba(OH)_2$ masė: $M(Ba(OH)_2) = 171$ g/mol

$m(Ba(OH)_2) = M(Ba(OH)_2) \cdot n(Ba(OH)_2) = 171 \text{ g/mol} \cdot x \text{ mol} = 171 \cdot x \text{ g}$

Tirpalo masė:

m(tirpalo) = $m(H_2O)$ + m(Ba) – $m(H_2)$

m(tirpalo) = 1000+ m(Ba) – $m(H_2)$ = 1000 + 137x – 2x = 1000 + 135x,

$m(H_2O) = V(H_2O) / \rho(H_2O)$ = 1000 ml: 1 g/mol = 1000 g

Susidariusio bario hidroksido kiekis:

Kadangi $\omega(Ba(OH)_2) = \dfrac{171x}{1000+135x} = 0,02$,

tada x = 0,119 mol

Paimto bario masė: m(Ba) = M(Ba) · n(Ba) = 137 g/mol · 0,119 mol = 16,3 g.

133(*L*).

1. NaCl
2. CO
3. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
4. HCOOH
5. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
6. $Ca(OH)_2$
7. K_2CO_3
8. NaOH
9. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
10. CaO
11. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
12. $NaHCO_3$
13. MgO
14. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
15. CH_3COOH
16. NH_3

134(L). Apskaičiuojamas kubo tūris:

$V_{\text{kubo}} = l^3$, $V_{kubo} = (1\ \text{cm})^3 = 1$ ml

Apskaičiuojama kubo masė:

$m_{kubo} = V_{\text{kubo}} \cdot \rho_{Au}$, m_{kubo} = 1 ml · 19,32 g/ml = 19,32 g

Apskaičiuojamas Au atomų skaičius.

1 molį Au sudaro 6,02 · 10^{23} atomų (N_A), kurių masė 197 g

tada Au atomų skaičius kube:

$$N_{Au} = \frac{m_{Au} \cdot N_A}{M_{Au}}, \qquad N_{Au} = \frac{19,32\ \text{g} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}\ \text{atomų/mol}}{197 \text{g/mol}} = 5,9 \cdot 10^{22}$$

135(L). Duota: ω(druskos) = 5% ω'(druskos) = 15%

$m(H_2O)$ = 60 g

Rasti: m(tirpalo)

ω(druskos) = m(druskos) / m(tirpalo)

Pažymime, kad pradinio tirpalo masė yra x gramų. Tuomet druskos masė pradiniame tirpale:

m(druskos) = $\omega \cdot x$

m(druskos) = 0,05 · x

Naujai gauto tirpalo, t.y. išgarinus 60 g vandens, masė:

m_1(tirpalo) = (x – 60) g

ω' = m(druskos) / m_1(tirpalo)

0,15 = 0,05x g / (x – 60) g

$0{,}15x - 9 = 0{,}05x$
$0{,}1x = 9$
$x = 90$

136(L). $m(A_2B_2O_3) = 100g$
$m_1(O) = m(A_2B_2O_3) \cdot \omega_1(O) = 100\ g \cdot 0{,}2526 = 25{,}26\ g$
$$n_1(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{25{,}26\ g}{16\ g/mol} = 1{,}579\ \text{mol},$$

pagal formulę $n(A_2B_2O_3) = \frac{n(O)}{3} = \frac{1{,}579\ mol}{3} = 0{,}526\ \text{mol}.$

$$M(A_2B_2O_3) = \frac{100\ g}{0{,}526\ mol} = 190\ \text{g/mol}.$$

$M(A_2B_2O_3) = 2M(A) + 2M(B) + 3M(O) = 2M(A) + 2M(B) + 3 \cdot 16 = 190$

$2M(A) + 2M(B) = 142.$
$m(A_2BO_4) = 100\ g$
$m_2(O) = m(A_2BO_4) \cdot \omega_2(O) = 100\ g \cdot 0{,}3678 = 36{,}78\ g$
$$n_2(O) = \frac{36{,}78\ g}{16\ g/mol} = 2{,}3\ \text{mol},$$
$$n(A_2BO_4) = \frac{n_2(O)}{4} = \frac{2{,}3\ mol}{4} = 0{,}575\ \text{mol}.$$

$$M(A_2BO_4) = \frac{100\ g}{0{,}575\ mol} = 174\ \text{g/mol}.$$

$M(A_2BO_4) = 2M(A) + M(B) + 4M(O) = 2M(A) + M(B) + 4 \cdot 16 = 174$

$2M(A) + M(B) = 110$
Sudarome lygčių sistemą:
$2M(A) + 2M(B) = 142$ (1)
$2M(A) + M(B) = 110$ (2)
Iš (1) lygties išsireiškiame $2M(A)$:
$2M(A) = 142 - 2M(B)$ ir įstatome į (2) lygtį:
$142 - 2M(B) + M(B) = 110$
$-M(B) = 110 - 142$
$M(B) = 32$

Gautą M(B) vertę įstatome į (1) lygtį:

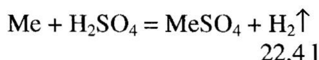
$2M(A) + 32 = 142$

$2M(A) = 142 - 32$

$M(A) = 39$

$M(A) = 39$ g/mol, $M(B) = 32$ g/mol. Vadinasi, A – kalis, B – siera.

137(L). Užrašome reakcijos tarp metalo ir sieros rūgšties bendrąją lygtį:



$Me + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2\uparrow$

22,4 l

Apskaičiuojame išsiskyrusio vandenilio kiekį:

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M} = \frac{5{,}6\ l}{22{,}4\ l/mol} = 0{,}25\ mol \cdot$$

Pagal reakcijos lygtį $n(Me) = n(MeSO_4) = 0{,}25$ mol.

Metalo santykinė atominė masė:

$A_r(Me) = m(Me) / n(Me) = 14 / 0{,}25 = 56$. Tai geležis.

Druskos formulė $FeSO_4$, o hidrato - $FeSO_4 \cdot xH_2O$.

Apskaičiuojame bevandenės druskos masę:

$m(FeSO_4) = M(FeSO_4) \cdot n(FeSO_4) = 152\ g/mol \cdot 0{,}25\ mol = 38\ g$

Apskaičiuojame kristalohidrato $FeSO_4 \cdot xH_2O$ molinę masę:

38 g 69,5 g



$FeSO_4 \rightarrow FeSO_4 \cdot xH_2O$

152 g/mol M g/mol

$M(FeSO_4 \cdot xH_2O) = 278$ g/mol.

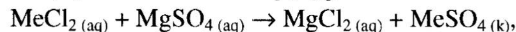
Vandens masė kristalohidrate: $m(H_2O) = 278\ g - 152\ g = 126\ g$.

Apskaičiuojame vandens kiekį kristalohidrate:

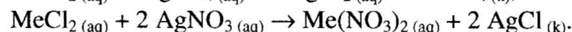
$$\nu(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{126\ g}{18\ g/mol} = 7\ mol \cdot$$

Taigi kristalohidrato formulė – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

138(L). Užrašome reakcijų lygtis:



$MeCl_{2\,(aq)} + MgSO_{4\,(aq)} \rightarrow MgCl_{2\,(aq)} + MeSO_{4\,(k)}$,



$MeCl_{2\,(aq)} + 2\ AgNO_{3\,(aq)} \rightarrow Me(NO_3)_{2\,(aq)} + 2\ AgCl_{(k)}$.

Apskaičiuojame susidariusio AgCl kiekį:

$M(AgCl) = 143{,}5$ g/mol,

$n(AgCl) = m(AgCl) / M(AgCl) = 7{,}82\ g / 143{,}5\ g/mol = 0{,}0546$ mol.

Tada $n(MeCl_2) = n(MeSO_4) = ½\ n(AgCl) = 0{,}0273$ mol.

Apskaičiuojame $MeSO_4$ molinę masę:

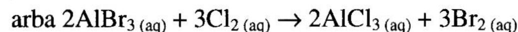
$M(MeSO_4) = m(MeSO_4) / n(MeSO_4) = 6{,}36\ g / 0{,}0273\ mol = 233$ g/mol.

Žinant, kad $M(SO_4^{2-}) = 96$ g/mol, galima apskaičiuoti Me molinę masę:

$M(\text{Me}) = M(\text{MeSO}_4) - M(SO_4^{2-}) = 233$ g/mol – 96 g/mol = 137 g/mol.

Šis metalas – Ba, o druska - $BaCl_2$.

139(L). 1. $AlBr_3$ lydalo elektrolizė $2AlBr_{3\,(s)} \xrightarrow{el.\ srovė} 2Al_{(k)} + 3Br_{2\,(d)}$
(el. srovė, kaitinimas)

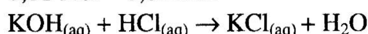

arba $2AlBr_{3\,(aq)} + 3Cl_{2\,(aq)} \rightarrow 2AlCl_{3\,(aq)} + 3Br_{2\,(aq)}$
(kamb. temp., parūgšt. tirpalas)

2. $2Fe_{(k)} + 3Br_{2\,(d)} \rightarrow 2FeBr_{3\,(k)}$. (nestiprus kaitinimas)
3. $FeBr_{3\,(aq)} + 3NaOH_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{3\,(k)} + 3NaBr_{(aq)}$. (kambario temp.)
4. $2Fe(OH)_{3\,(k)} + 3H_2SO_{4\,(aq)} \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_{3\,(aq)} + 3H_2O_{(s)}$. (kambario temp.)
5. $Br_{2\,(d)} + H_{2\,(d)} \rightarrow 2HBr_{(d)}$. (kaitinimas, katalizatorius)
6. $2HBr_{(aq)} + Fe_{(k)} \rightarrow FeBr_{2\,(aq)} + H_{2\,(d)}$. (kambario temp.)
7. $FeBr_{2\,(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{2\,(k)} + 2NaBr_{(aq)}$. (kambario temp.)
8. $4Fe(OH)_{2\,(k)} + O_{2\,(d)} + H_2O_{(s)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3\,(k)}$. (kambario temp.)

140(L). 1) Vieninės medžiagos: N_2, O_2, H_2, Cl_2.
2) Oksidai: CO, CO_2, NO_2.
3) Spalvotos dujos: Cl_2, NO_2.
4) Dujos turinčios būdingą kvapą: Cl_2, NO_2, NH_3, H_2S, HCl.
5) Nuodingos dujos: Cl_2, NO_2, CO, HCl, H_2S, (NH_3 – kai didelė koncentracija)

141(L). Rūgšties pertekliaus neutralizavimui sunaudoto KOH (gryno) masė:
$m(\text{KOH}) = m(\text{KOH tirpalo}) \cdot \omega(\text{KOH}) = 10\text{ g} \cdot 0{,}056 = 0{,}56\text{ g}$
Rūgšties pertekliaus neutralizavimui sunaudoto KOH (gryno) kiekis:
$n(\text{KOH}) = m(\text{KOH}) / M(\text{KOH}) = 0{,}56\text{ g} / 56\text{ g/mol} = 0{,}01\text{ mol}$
$M(\text{KOH}) = 56$ g/mol
Įpiltos HCl (grynos) masė:
$m_1(\text{HCl}) = m(\text{HCl tirpalo}) \cdot \omega(\text{HCl}) = 50\text{ g} \cdot 0{,}15 = 7{,}5\text{ g}$

0,01 mol 0,01 mol


$KOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \rightarrow KCl_{(aq)} + H_2O$

1 mol 1 mol

Su KOH sureagavusios HCl masė:
$m_2(\text{HCl}) = M(\text{HCl}) \cdot n(\text{HCl}) = 36{,}5\text{ g/mol} \cdot 0{,}01\text{ mol} = 0{,}365\text{ g}$
$M(\text{HCl}) = 36{,}5$ g/mol

Su Na_2CO_3 sureagavusios HCl masė:

$m_3(HCl) = m_1(HCl) - m_2(HCl) = 7{,}5g - 0{,}365g = 7{,}135$ g

Pagal reakcijos lygtį:

x g   7,135 g


$Na_2CO_{3(aq)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow 2NaCl_{(aq)} + H_2O_{(s)} + CO_{2(d)}$,

106 g   2·36,5 g

$M(Na_2CO_3) = 106$ g/mol

sureagavusio Na_2CO_3 masė: $x = 10{,}36$ g

$m(Na_2CO_3 \text{ tirpalo}) = m(Na_2CO_3) / \omega(Na_2CO_3) = 10{,}36 \text{ g} / 0{,}08 = 129{,}5$ g

$V(Na_2CO_3 \text{ tirpalo}) = m(Na_2CO_3 \text{ tirpalo}) / \rho(Na_2CO_3 \text{ tirpalo})$;

$V(Na_2CO_3 \text{ tirpalo}) = 129{,}5 \text{ g} / 1{,}082 \text{ g/ml} = 119{,}68 \text{ ml} \approx 119{,}7$ ml arba 119,7 ml

Na_2CO_3 tirpalo tūris 119,7 ml.

142(L). Apskaičiuojame H_2S, ištirpusio 1 mililitre vandens, masę:

$m(H_2S) = M(H_2S) \cdot n(H_2S) = M(H_2S) \cdot V(H_2S) / V_M = 34 \text{ g/mol} \cdot 4{,}62 \text{ ml} / 22400 \text{ ml} = 0{,}007$ g.

Kadangi vandens tankis 1 g/ml, tai vandens masė:

$m(H_2O) = \rho(H_2O) \cdot V(H_2O) = 1$ g.

Susidariusio H_2S tirpalo masė:

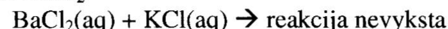
$m(\text{tirpalo}) = m(H_2O) + m(H_2S) = 1 \text{ g} + 0{,}007 \text{ g} = 1{,}007$ g,

H_2S masės dalis tirpale:

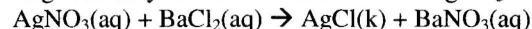
$\omega(H_2S) = m(H_2S) / m(\text{tirpalo}) = 0{,}007 \text{ g} / 1{,}007 \text{ g} = 0{,}00695$ arba 0,695%

H_2S masės dalis tirpale 0,00695 arba 0,695%

143(L). 1) Į I indą įpilama pvz. KCl tirpalo: jeigu reakcija nevyks – tirpale buvo $BaCl_2$

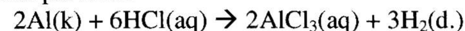

$BaCl_2(aq) + KCl(aq) \rightarrow$ reakcija nevyksta

Jeigu susidarys baltos nuosėdos – buvo $AgNO_3$


$AgNO_3(aq) + BaCl_2(aq) \rightarrow AgCl(k) + BaNO_3(aq)$

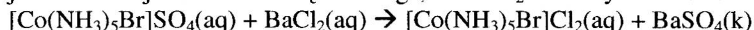
2) Į II indą įmerkiamas pvz. lakmuso popierėlis: jeigu lakmusas paraudonavo - buvo HCl, o jeigu pamėlynuoja - buvo NaOH.

3) Į III indą įpilame pvz. HCl. Iš pradžių abu metalai nereaguos. Jeigu po kiek laiko reakcija prasidės – buvo Al. Reakcija gali prasidėti ne iš karto dėl aliuminio oksido plėvelės.


$2Al(k) + 6HCl(aq) \rightarrow 2AlCl_3(aq) + 3H_2(d.)$

Jeigu reakcija nevyks – buvo sidabras.

4) IV indą reikės išbandyti $BaCl_2(aq)$ ir $AgNO_3(aq)$ tirpalais (nors užtenka ir vieno iš jų). $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$(aq.) disocijuoja į kompleksinius $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ ir SO_4^{2-} jonus. Todėl jei inde buvo šią medžiaga, su $BaCl_2$ susidarys baltos nuosėdos.


$[Co(NH_3)_5Br]SO_4(aq) + BaCl_2(aq) \rightarrow [Co(NH_3)_5Br]Cl_2(aq) + BaSO_4(k)$

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$(aq.) + $AgNO_3$(aq.) → reakcija nevyksta

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$(aq) disocijuoja į kompleksinius $[Co(NH_3)_5SO_4]^+$ ir Br^{-} jonus.

Todėl jei inde buvo šią medžiaga, su $AgNO_3$ susidarys gelsvos nuosėdos.

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$(aq) + $AgNO_3$(aq) → $[Co(NH_3)_5SO_4]NO_3$(aq) + AgBr(k)

$[Co(NH3)_5SO_4]Br$(aq.) + $BaCl_2$(aq.) → reakcija nevyksta

144(L).

Vienas iš būdų – pasirinkti vieną molį natrio. Tada medžiagos masė – 22,99 g. Reikia surasti tūrį. Vieno atomo tūris: $=(4/3)\pi r^3$. Įrašius duomenis gauname V(1 atomo) = $2{,}7\times10^{-23}$ ml

Vieno molio atomų tūris be tuštumų = V(1 atomo) × N_A = 16,23 ml. Surastas tūris yra pačių atomų tūris (be tuštumų). Tikrasis medžiagos tūris kartu su tuštumomis bus didesnis:

16,23 ml - 68%

x ml - 100%

x = 23,86 ml (1 mol Na tūris)

dabar galime rasti tankį. Tankis = m/V = 22,99 g/23,86 ml = 0,963 g/ml

145(L).

28 lentelė

	N_2	$3H_2$	$2NH_3$
Pradžioje buvo	**0,38 mol**	**0,71 mol**	**0**
Sureagavo arba susidarė	**– 0,07 mol**	**–0,21 mol**	**+0,14**
Nusistovėjus pusiausvyrai	**0,31 mol**	**0,5 mol**	**0,14 mol**

Pusiausvyrosios koncentracijos:taip video.g

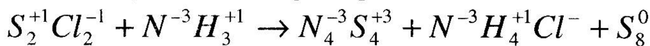
Azoto N_2 0,31 mol/ 2 L = 0,155 mol/l

Vandenilio H_2 0,5 mol/2 L = 0,25 mol/l

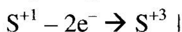
Amoniako NH_3 0,14 mol/2 L = 0,07 mol/l

$$K = \frac{c(NH3)^2}{c(N2)\times c(H2)^3} = \frac{0{,}07^2}{0{,}155\times0{,}25^3} = 2{,}02$$

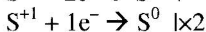
146(L). Pažymime oksidacijos laipsnius



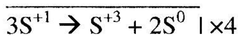
$$S_2^{+1}Cl_2^{-1} + N^{-3}H_3^{+1} \rightarrow N_4^{-3}S_4^{+3} + N^{-3}H_4^{+1}Cl^{-} + S_8^{0}$$



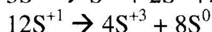
$S^{+1} - 2e^- \rightarrow S^{+3}$ |



$S^{+1} + 1e^- \rightarrow S^0$ |×2



$3S^{+1} \rightarrow S^{+3} + 2S^0$ | ×4



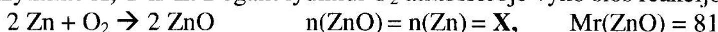
$12S^{+1} \rightarrow 4S^{+3} + 8S^0$



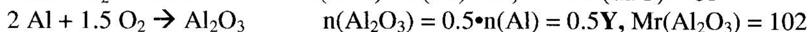
$6S_2Cl_2 + 16NH_3 \rightarrow N_4S_4 + 12NH_4Cl + S_8$

Ir oksidatorius ir reduktorius yra S^{+1}.

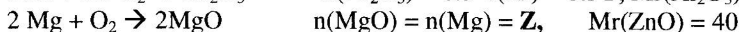
147(L). Žinome, kad lydinį sudaro Zn, Al ir Mg, jų molių skaičių atitinkamai pasižymime **X, Y ir Z.** Degant lydiniui O_2 atmosferoje vyko šios reakcijos:



$2\ Zn + O_2 \rightarrow 2\ ZnO$ n(ZnO) = n(Zn) = **X,** Mr(ZnO) = 81



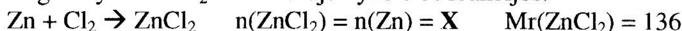
$2\ Al + 1.5\ O_2 \rightarrow Al_2O_3$ $n(Al_2O_3)$ = 0.5•n(Al) = 0.5**Y,** $Mr(Al_2O_3)$ = 102



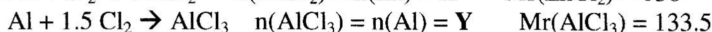
$2\ Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$ n(MgO) = n(Mg) = **Z,** Mr(ZnO) = 40

Randame oksidų masę 81**X** + 0.5•102**Y** + 40**Z** = 81**X** + 51**Y** + 40**Z**

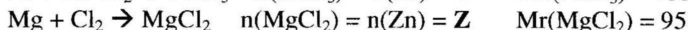
Degant lydiniui Cl_2 atmosferoje vyko šios reakcijos:



$Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$ $n(ZnCl_2)$ = n(Zn) = **X** $Mr(ZnCl_2)$ = 136



$Al + 1.5\ Cl_2 \rightarrow AlCl_3$ $n(AlCl_3)$ = n(Al) = **Y** $Mr(AlCl_3)$ = 133.5



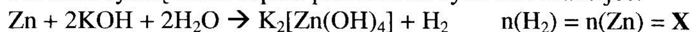
$Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$ $n(MgCl_2)$ = n(Zn) = **Z** $Mr(MgCl_2)$ = 95

Randame chloridų masę 136**X** + 133,5**Y** + 95**Z.** Iš duomenų, kad chloridai yra du kartus sunkesni už oksidus, gauname:

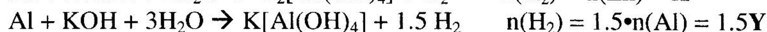
136**X** + 133,5**Y** + 95**Z** =2•(81**X** + 51**Y** + 40**Z**)

-26**X** + 31.5**Y** + 15**Z** = 0

Paveikus lydinį KOH tirpalo pertekliumi vyko šios reakcijos:



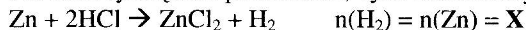
$Zn + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2$ $n(H_2)$ = n(Zn) = **X**



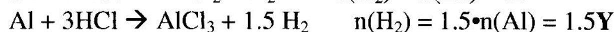
$Al + KOH + 3H_2O \rightarrow K[Al(OH)_4] + 1.5\ H_2$ $n(H_2)$ = 1.5•n(Al) = 1.5**Y**

X + 1.5**Y** = 26.88/22.4 = 1.2

Paveikus lydinį HCl pertekliumi, vyko šios reakcijos:



$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ $n(H_2)$ = n(Zn) = **X**



$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 1.5\ H_2$ $n(H_2)$ = 1.5•n(Al) = 1.5**Y**



$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2$ $n(H_2)$ = n(Mg) = **Z**

Iš čia gauname **X** + 1,5**Y** + **Z** = 31.36/22.4 = 1.4

Sudarome lygčių sistemą:

-26**X** + 31,5**Y** + 15**Z** = 0

X + 1.5**Y** = 1.2

X + 1.5**Y** + **Z** = 1.4

Ją išsprendę gauname **X**=0.6; **Y**=0.4; **Z**=0.2

ml_{ydinio}=0.6•65 + 0.4•27 + 0.2•24 = 54.6g
$w\%_{Zn}$=0.6•65•100%/54.6 = 71.43%
$w\%_{Al}$=0.4•27•100%/54.6 = 19.78%
$w\%_{Mg}$=0.2•24•100%/54.6 = 8.79%

148(L). $\omega(\text{Cl}) = \dfrac{i(\text{Cl}) \cdot M(\text{Cl})}{M(\text{junginio})}$, kur i(Cl) – chloro atomų skaičius

Metalų chloridų formulės $Me^{I}Cl_2$ ir $Me^{II}Cl_2$
Pažymime, kad $M(Me^{I}) = x$
tada $M(Me^{II}) = 1{,}396x$
$M(Me^{I}Cl_2) = x + 2 \cdot 35{,}5$ g/mol = $(x+71)$ g/mol
$M(Me^{II}Cl_2) = (1{,}396x + 71)$ g/mol

$$\omega^{I}(Cl) = \frac{71\ g/mol}{\underbrace{M(Me^{I})}_{X} + 71\ g/mol} \qquad \omega^{II}(Cl) = \frac{71\ g/mol}{\underbrace{1{,}396 \cdot M(Me^{I})}_{1{,}396X} + 71\ g/mol}$$

$$\frac{\omega^{I}(Cl)}{\omega^{II}(Cl)} = \frac{1{,}396x + 71}{x + 71} = 1{,}144$$

$1{,}396x + 71 = 1{,}144x + 81{,}224$
$0{,}252x = 10{,}224$
$x = 40{,}57$ g/mol
$M(Me^{I}) = 40{,}57$ g/mol, tai kalcis - Ca

$M(Me^{II}) = 1{,}396 \cdot 40{,}57$ g/mol ≈ 56,6 g/mol, tai geležis - Fe
Taigi, metalai Me^{I} – kalcis; Me^{II} – geležis.

149(L). $M(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 404$ g/mol; $M(Fe(NO_3)_3) = 242$ g/mol.
Tegul išsikristalina ***x*** g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ir tada šiame hidrate bus
$162/404 = 0{,}4x$ H_2O ir $242/404 = 0{,}6x$ $Fe(NO_3)_3$.
Tirpale liko:
$(100 - 0{,}4x)$ g vandens
ir
$(82{,}5 + 5 - 0{,}6x) = (87{,}5 - 0{,}6x)$ g $Fe(NO_3)_3$.
Sudarome proporciją:

82,5 g	$Fe(NO_3)_3$	ištirpsta 100 g	H_2O,
o $(87{,}5 - 0{,}6x)$ g	$Fe(NO_3)_3$	ištirpsta $(100 - 0{,}4x)$ g	H_2O.

$82{,}5 \cdot (100 - 0{,}4x) = 100 \cdot (87{,}5 - 0{,}6x)$
$x = 18{,}52$ g t.y. išsikristalino 18,52 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.
Tirpale liko:
$100 - 0{,}4x = 100 - 0{,}4 \cdot 18{,}52 = 92{,}592$ g vandens

ir $87{,}5 - 0{,}6x = 87{,}5 - 0{,}6 \cdot 18{,}52 = 76{,}388$ g $Fe(NO_3)_3$.

Tada $Fe(NO_3)_3$ masės dalis (%) likusiame tirpale:

$$\omega(Fe(NO_3)_3) = \frac{76{,}388}{76{,}388 + 92{,}592} \cdot 100\% = 45{,}2\ \%$$

ir išsikristalino 18,52 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $Fe(NO_3)_3$ masės dalis (%) likusiame tirpale 45,2 %.

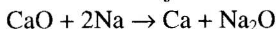
150(L). 1. $2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$

2. $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

3. $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

4. $CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2$

5. Kalcio redukcijai iš oksido reikia naudoti aktyvesnį metalą, pvz., natrį:



$CaO + 2Na \rightarrow Ca + Na_2O$

Teisingas yra ir variantas, kai redukuojama vandeniliu kaitinant

6. $Ca + Cl_2 \rightarrow CaCl_2$ arba $Ca + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2$

7. $CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$

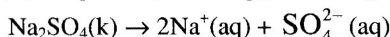
8. $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

9. $Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} CaCO_3 + H_2O + CO_2$

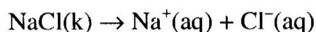
Arba $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$

X – $CaCO_3$

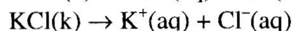
151(L). Iš pateiktų medžiagų disociacijos lygčių



$Na_2SO_4(k) \rightarrow 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$



$NaCl(k) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$



$KCl(k) \rightarrow K^+(aq) + Cl^-(aq)$

Matyti, kad 0,05 mol/l Na_2SO_4 sudaro 0,1 mol/l Na^+ ir 0,05 mol/l SO_4^{2-}

0,05 mol/l NaCl 0,05 mol/l Na^+ ir 0,05 mol/l Cl^-

0,1 mol/l KCl 0,1 mol/l K^+ ir 0,1 mol/l Cl^-

Iš viso tirpale bus $0{,}1 + 0{,}05 = 0{,}15$ mol/l Na^+

0,05 mol/l SO_4^{2-}

$0{,}05 + 0{,}1 = 0{,}15$ mol/l Cl^-

0,1 mol/l K^+

Norint paruošti tokį tirpalą iš K_2SO_4 ir NaCl, 1 *l* reikia paimti 0,05 mol/l K_2SO_4 ir 0,15mol/l NaCl.

200 ml tirpalo reiks:

$n(K_2SO_4) = c(K_2SO_4) \cdot V(\text{tirpalo}) = 0{,}05\ \text{mol/l} \cdot 0{,}2\ l = 0{,}01$ mol

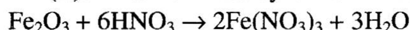
$n(NaCl) = c(NaCl) \cdot V(tirpalo) = 0{,}15\ mol/l \cdot 0{,}2\ l = 0{,}03\ mol$

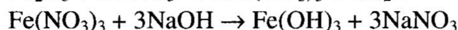
$m(K_2SO_4) = n(K_2SO_4) \cdot M(K_2SO_4) = 0{,}01\ mol \cdot 174\ g/mol = 1{,}74\ g$

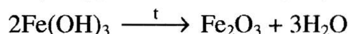
$m(NaCl) = n(NaCl) \cdot M(NaCl) = 0{,}03\ mol \cdot 58{,}5\ g/mol = 1{,}755\ g.$

Tirpalą paruošti galima, 200 ml tirpalo reikės 1,74 g K_2SO_4 ir 1,755 g NaCl.

152(L). Analizės metu vyko šios reakcijos:

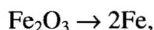

$Fe_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$


$Fe(NO_3)_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NaNO_3$


$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t} Fe_2O_3 + 3H_2O$

Susidariusio Fe_2O_3 kiekis:

$$n(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{3{,}19\ g}{159{,}7\ g/mol} = 0{,}02\ mol$$


$Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe,$

todėl $n(Fe) = 2 \cdot n(Fe_2O_3) = 2 \cdot 0{,}02\ mol = 0{,}04\ mol$

$m(Fe) = M(Fe) \cdot n(Fe) = 55{,}85\ g/mol \cdot 0{,}04\ mol = 2{,}234\ g$

$$\omega(Fe) = \frac{m(Fe)}{m(rūdos)} \cdot 100\% = \frac{2{,}234\ g}{7{,}5\ g} \cdot 100\% = 29{,}8\%$$

Geležies masės dalis rūdoje – 29,8%

153(L). $m(O_2) = V(O_2) \cdot \rho(O_2) = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ m^3 \cdot 1{,}43\ kg/m^3 = 1{,}43 \cdot 10^{-3}\ kg.$

$n(O_2) = V(O_2) / V_M = 1{,}0\ dm^3 / 22{,}4\ dm^3/mol = 0{,}0450\ mol.$

$m(Al) = n(O_2) \cdot 2 \cdot 10 \cdot M(Al) = 0{,}045\ mol \cdot 2 \cdot 10 \cdot 27{,}0\ g/mol = 24{,}3\ g$

Indo su O_2 masė:

$m(indo) = m(Al) + m(O_2) = 24{,}3 \cdot 10^{-2}\ kg + 1{,}43\ kg \cdot 10^{-3}\ kg = 2{,}57 \cdot 10^{-2}\ kg.$

Indo su deguonimi masė $2{,}57 \cdot 10^{-2}$ kg.

154(L). $M(CuO) = 80\ g/mol$

$M(Cu) = 64\ g/mol$

Vario masės dalis vario okside:

$$\omega(Cu) = \frac{64\ g/mol}{80\ g/mol} \cdot 100\% = 80\%$$

Pagal įstrižainių taisyklę:

CuO Al$_2$O$_3$

80 0

52

52 28

Taigi etaloniniame mišinyje $m(CuO): m(Al_2O_3) = 52: 28 = 13: 7$

155(L). Tarkime, kad junginio cheminė formulė X_xY_y.
Pažymime elemento X molinę masę A_x, o elemento Y – A_y. Tada

$$\begin{cases} xA_x : yA_y = 7:8 \\ xA_x + yA_y = 60 \end{cases} \Rightarrow \frac{7+8}{60} = \frac{1}{4} \text{ molio arba } \frac{60}{7+8} = 4$$

Bet kokiame junginio kiekyje elementų masių santykis yra toks pats, kaip ir to junginio viename molyje arba vienoje jo molekulėje.

Todėl $xA_x + yA_y = 7 \cdot 4 + 8 \cdot 4$

o $\boxed{x \cdot A_x = 28}$ ir $\boxed{y \cdot A_y = 32}$

Kai x = 1	tai A_x = 28	tai Si	kai y = 1	tai A_y = 32	tai S
kai x = 2	tai A_x = 14	tai N	kai y = 2	tai A_y = 16	tai O
kai x = 3	tai A_x = 9,3	tai Be	kai y = 3	tai A_y = 10,7	tai B
kai x = 4	tai A_x = 7,0	tai Li	kai y = 4	tai A_y = 8,0	nėra
kai x = 5	tai A_x = 5,6	nėra	kai y = 5	tai A_y = 6,4	nėra
kai x = 6	tai A_x = 4,7	nėra	kai y = 6	tai A_y = 5,3	nėra
kai x = 7	tai A_x = 4,0	tai He	kai y = 7	tai A_y = 4,7	nėra
kai x = 8	tai A_x = 3,0	nėra	kai y = 8	tai A_y = 4,0	tai He

Galimi elementai: Si, O, S.
Galimi junginiai:

SiS $M = 28 + 32 = 60$
SiO_2 $M = 28 + 2 \cdot 16 = 60$

Kituose junginiuose:

SiB_3 $M = 28 + 3 \cdot 10,8 = 60$
N_2S $M = 28 + 32 = 60$
N_2O_2 $M = 2 \cdot 14 + 32 = 60$
N_2B_3
Be_3S
Be_3O_2
Be_3B_3
Li_4S
Li_4O_2
Li_4B_3

elementai turi nenormalius oksidacijos laipsnius.

Elemento Y kiekis dvigubai padidėti gali tik Si ir S junginyje, nes SiO_2 silicis jau turi aukščiausią oksidacijos laipsnį. Taigi antrasis junginys yra SiS_2.

$M_{Si}: M_S = 28: 64$
$M_{Si}: M_S = 7: 16$
Ats.: X – silicis, Y – siera; SiS ir SiS_2.

156(L). Chloro tūrio dalį mišinyje pažymėkime x.

Tada $\omega(Cl_2) = x$, $\omega(H_2) = 14x$, $\omega(O_2) = 1 - 15x$.

Dujų mišinio vidutinė molinė masė lygi:

M_{vid}(d.miš.) $= D \cdot M(N_2) = 0{,}4625 \cdot 28$ g/mol $= 12{,}95$ g/mol.

Kadangi dujų tūrio dalis yra lygi medžiagos molinei daliai, todėl:

$M_{vid} = \omega(Cl_2) \cdot M(Cl_2) + \omega(H_2) \cdot M(H_2) + \omega(O_2) \cdot M(O_2) = 71x + 28x + 32(1-15x)$

$71x + 28x + 32(1 - 15x) = 12{,}95$

$x = 0{,}05$

Tada $\omega(Cl_2) = 0{,}05$, $\omega(H_2) = 14 \cdot 0{,}05 = 0{,}70$, $\omega(O_2) = 1 - 15 \cdot 0{,}05 = 0{,}25$.

Tegul dujų kiekis pradiniame mišinyje buvo 1 mol. Tada:

$n(Cl_2) = 0{,}05$ mol, $n(H_2) = 0{,}70$ mol ir $n(O_2) = 0{,}25$ mol.

Sprogimo metu vyksta šios reakcijos:



$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ ir $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Reakcijai su 0,05 mol chloro ir 0,25 mol deguonies reikia 0,55 mol vandenilio. Mišinyje vandenilio yra 0,7 mol, t.y. perteklius.

Po reakcijos susidaro:

$n(HCl) = 2 \cdot n(Cl_2) = 2 \cdot 0{,}05$ mol $= 0{,}1$ mol

$m(HCl) = n(HCl) \cdot M(HCl) = 0{,}1$ mol $\cdot$ 36,5 g/mol $= 3{,}65$ g

$n(H_2O) = 2 \cdot n(O_2) = 2 \cdot 0{,}25$ mol $= 0{,}5$ mol

$m(H_2O) = n(H_2O) \cdot M(H_2O) = 0{,}5$ mol $\cdot$ 18 g/mol $= 9{,}00$ g

Susidariusio HCl tirpalo masė:

m(tirpalo) $= m(HCl) + m(H_2O) = 3{,}65$ g $+ 9{,}00$ g $= 12{,}65$ g,

o jo koncentracija:

$$\omega(HCl) = \frac{m(HCl)}{m(\text{tirpalo})} = \frac{3{,}65\ g}{12{,}65\ g} = 0{,}29 \qquad \text{t.y. } 29\ \%$$

157(L). Iš uždavinio sąlygos galima daryti išvadą, kad druskos sudėtyje esantis metalas elektrocheminėje metalų įtampų eilėje yra dešiniau geležies ir kadmio. Pažymėkime:

a – į tirpalą perėjusios Fe masė;

b – išsiskyrusio metalo masė;

M_X - išsiskyrusio metalo molinė masė;

c – į tirpalą perėjusio kadmio masė;

x – sureagavusių medžiagų kiekiai (mol).

$M_{Fe} = 55{,}85$ g/mol

$M_{Cd} = 112{,}4$ g/mol

Sudarome lygčių sistemą:

$$\begin{cases} 10 - a + b = 10{,}1 \\ 10 - c + b = 9{,}4 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 10 - 55{,}85 \cdot x + M_X \cdot x = 10{,}1 \\ 10 - 112{,}4 \cdot x + M_X \cdot x = 9{,}4 \end{cases}$$

$$\begin{cases} M_X \cdot x - 55{,}85 \cdot x = 0{,}1 \\ M_X \cdot x - 112{,}4 \cdot x = -0{,}6 \end{cases}$$

Išsprendę lygčių sistemą gauname:

$56{,}55x = 0{,}7$

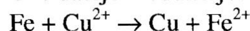
$x = 0{,}0124$

Tada įsistatome į vieną iš lygčių ir apskaičiuojame nežinomo metalo molinę masę.

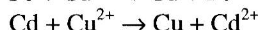
$M_X = 63{,}91$ g/mol – artima vario atominei masei,

ir nustatome, kad tirpale buvo $CuCl_2$.

Oksidacijos-redukcijos reakcijos:

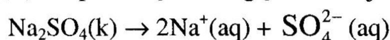


$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Fe^{2+}$

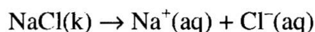


$Cd + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Cd^{2+}$

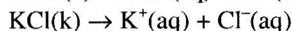
158(L). Iš pateiktų medžiagų disociacijos lygčių



$Na_2SO_4(k) \rightarrow 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$



$NaCl(k) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$



$KCl(k) \rightarrow K^+(aq) + Cl^-(aq)$

Matyti, kad 0,05 mol/l Na_2SO_4 duoda 0,1 mol/l Na^+ ir 0,05 mol/l SO_4^{2-}

0,05 mol/l NaCl — 0,05 mol/l Na^+ ir 0,05 mol/l Cl^-

0,1 mol/l KCl — 0,1 mol/l K^+ ir 0,1 mol/l Cl^-

Iš viso tirpale bus 0,1 + 0,05 = 0,15 mol/l Na^+

0,05 mol/l SO_4^{2-}

0,05 + 0,1 = 0,15 mol/l Cl^-

0,1 mol/l K^+

Norint paruošti tokį tirpalą iš K_2SO_4 ir NaCl, 1 *l* reikia paimti 0,05 mol/l K_2SO_4 ir 0,15mol/l NaCl.

200 ml tirpalo reikės:

$n(K_2SO_4) = c(K_2SO_4) \cdot V(\text{tirpalo}) = 0{,}05 \text{ mol/l} \cdot 0{,}2\ l = 0{,}01$ mol

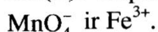
$n(NaCl) = c(NaCl) \cdot V(\text{tirpalo}) = 0{,}15 \text{ mol/l} \cdot 0{,}2\ l = 0{,}03$ mol

$m(K_2SO_4) = n(K_2SO_4) \cdot M(K_2SO_4) = 0{,}01 \text{ mol} \cdot 174 \text{ g/mol} = 1{,}74$ g

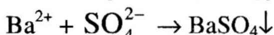
$m(NaCl) = n(NaCl) \cdot M(NaCl) = 0{,}03 \text{ mol} \cdot 58{,}5 \text{ g/mol} = 1{,}755$ g.

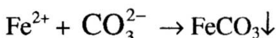
Ats.: galima; 200 ml tirpalo reiks 1,74 g K_2SO_4 ir 1,755 g NaCl.

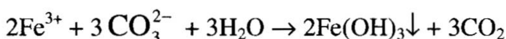
159(L). Tirpalas negali būti bespalvis jeigu jame yra spalvoti jonai:

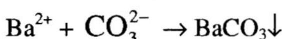

MnO_4^- ir Fe^{3+}.

Kai kurie jonai tarpusavyje sudaro mažai tirpius junginius:

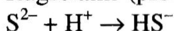

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$

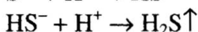

$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3\downarrow$


$2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2$


$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$

Rūgščiame ($pH<7$) tirpale negali egzistuoti jonai:


$S^{2-} + H^+ \rightarrow HS^-$

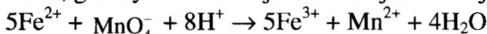

$HS^- + H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$

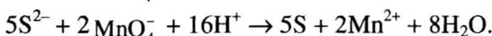

$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$


$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$


$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$

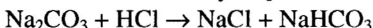
Be to, gali vykti oksidacijos-redukcijos reakcijos:


$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$


$5S^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5S + 2Mn^{2+} + 8H_2O$.

160(L). Abiem atvejais reagentų molinis santykis – 1: 1

Ant kairiosios svarstyklių lėkštelės esančioje stiklinėje vyks reakcija:


$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaCl + NaHCO_3$

Ant dešiniosios svarstyklių lėkštelės esančioje stiklinėje vyks reakcija:


$2HCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$,

o po to, kai visas HCl sureaguos, perteklinis Na_2CO_3 neskils.

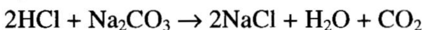
Todėl ant kairiosios svarstyklių lėkštelės esančios stiklinės (iš kurios niekas neišsiskyrė) masė lygi 200 g, t.y. pradinio Na_2CO_3 tirpalo ir įpilto HCl tirpalo masių suma.

Ant dešiniosios svarstyklių lėkštelės esančios stiklinės masė bus lygi 200 g minus išsiskyrusio CO_2 masė. Taigi šios stiklinės ir ant kairiosios svarstyklių lėkštelės esančios stiklinės masių skirtumas bus lygus išsiskyrusio CO_2 masei. Apskaičiuojame šią masę:

HCl kiekis ant dešiniosios svarstyklių lėkštelės esančios stiklinėje

$n(HCl) = 1$ mol/kg · 0,1 kg = 0,1 mol

0,1 mol


$2HCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$

2 mol

išsiskyrusio CO_2 masė: $\frac{0,1}{2} = \frac{x}{44}$ $x = 2,2$ g.

Taigi ant dešiniosios svarstyklių lėkštelės esančios stiklinės masė bus 2,2 g mažesnė už ant kairiosios svarstyklių lėkštelės esančios stiklinės masę.

161(L). Ličio aliuminio hidrido empirinė formulė $LiAlH_4$. Vandenilis sudaro 10,62% junginio masės.

1. Šiame junginyje kompleksadaris yra Al^{+3}, ligandai- H^- jonai, kordinacijos skaičius KS=4. Kompleksinio jono erdvinė struktūra- tetraedras.

2. Redukuojant su ličio aliuminio hidridu dažniausiai naudojami tirpikliai yra tetrahidrofuranas, dietilo eteris ir dimetilglicerino eteris. Nenaudojami tirpikliai turintys halogeną (chloroformas, dichlormetanas ir t.t.), alkoholiai ir junginiai turintys rūgštinį vandenilį (metanolis, vanduo it t.t.), ketonai, esteriai, aldehidai. Šie tirpikliai gali daug greičiau reaguoti su minėtu reagentu nei substratas.

Ličio aliuminio hidrido redukuoja šiuos junginius:
aldehidas → pirminis alkoholis
ketonas→ antrinis alkoholis
laktonas → glikolis
esteris → alkoholis
karboksi rūgštis → alkoholis
karboksi rūgšties druska → alkoholis
nitrilas → aminas
alkenas → reakcija nevyksta.

3. Pirma vanduo reaguoja su $LiAlH_4$ iškrenta nuosėdos:


$LiAlH_4 + H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + H_2$

Pilant 15% natrio hidroksido tirpalo nuosėdos ištirpsta:


$Al(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$

Kompleksinis jonas- $[Al(OH)_6]^-$. Kompleksadaris- Al^{+3}, ligandai- OH^- jonai, kordinacijos skaičius- KS=6. Kompleksinio jono erdvinė stuktūra - oktaedras.

162(L). 1) $m(CH_3COOH) = 0,5\ l \cdot 3\ mol{\cdot}l^{-1} \cdot 60\ g{\cdot}mol^{-1} = 90\ g$,
$V(CH_3COOH) = 90\ g/1,05 g{\cdot}ml^{-1} = 86\ ml$;
$m(KH_2PO_4) = 0,5\ l{\cdot}0,1\ mol{\cdot}l^{-1}{\cdot}136\ g{\cdot}mol^{-1} = 6,8\ g$;
$m(Tris) = 0,5\ l \cdot 0,033\ mol{\cdot}l^{-1}{\cdot}121\ g{\cdot}mol^{-1} = 2\ g$.
2) $c(CH_3COOH) - c(H^+) \approx c(CH_3COOH)$,
$c(H^+) = (K_a(CH_3COOH){\cdot}c(CH_3COOH))^{-½}$,
$c(H^+) = (1,8{\cdot}10^{-5}{\cdot}3\ mol{\cdot}l^{-1})^{-½} = 7,35{\cdot}10^{-3}$,
pH = 2,14;
$c(H_2PO_4^{2-}) - c(H^+) \approx c(H_2PO_4^-)$
į silpną $H_2PO_4^{2-}$ jono disociaciją neatsižvelgiama,
$c(H^+) = (K_{a2}(H_3PO_4){\cdot}c(H_2PO_4^-))^{-½}$,
$c(H^+) = (6,3{\cdot}10^{-8}{\cdot}0,1\ mol{\cdot}l^{-1})^{-½} = 7,94{\cdot}10^{-5}$,
pH = 4,1;
$c(Tris)-c(OH^-) \approx c(Tris)$,
$c(OH^-) = (K_b(Tris){\cdot}c(Tris))^{-½}$,

$c(OH^-) = (2{,}0 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}033\ mol \cdot l^{-1})^{-½} = 2{,}57 \cdot 10^{-4}$,
$pOH = 3{,}59$,
$pH = 14 - pOH$,
$pH = 10{,}4$.

3) NaOH, KOH, HCl atitinkamai.

4) Atsiradus tirpale atitinkamos druskos jonų, jonizacija vyks lėčiau ir pH priklausys nuo santykių: $c(CH_3COO^-)/c(CH_3COOH)$; $c(HPO_4^{2-})/\ c(H_2PO_4^-)$; $c(TrisH)/c(TrisH^+)$.

5) 3 M natrio acetatinio (pH=5.0), nes jo didžiausia koncentracija.

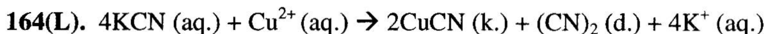
163(*L*).

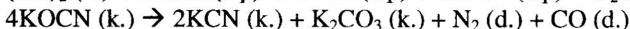
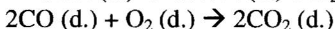
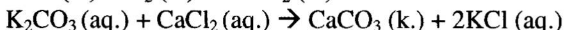
1) Šiluma sunaudojama.

2) 15 g/ 100 g/mol = 0,15 mol
Q = 0,15 mol × 178,1 kJ/mol = 26,7 kJ

3) Iš (4) lygtį galima sukombinuoti iš pirmųjų trijų. Visas tris lygtis reikia "apsukti" (padauginti iš –1) ir sudėti. Vadinasi, visas entalpijas reikia irgi padauginti iš –1 ir sudėti.

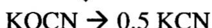
$\Delta H = -1 \times 178{,}1 + (-1 \times (-64{,}8)) + (-1 \times 11{,}7) = -125$ kJ


164(L). $4KCN\ (aq.) + Cu^{2+}\ (aq.) \rightarrow 2CuCN\ (k.) + (CN)_2\ (d.) + 4K^+\ (aq.)$

$(CN)_2\ (d.) + 2KOH\ (aq.) \rightarrow KCN\ (aq.) + KOCN\ (aq.) + H_2O\ (s.)$

$4KOCN\ (k.) \rightarrow 2KCN\ (k.) + K_2CO_3\ (k.) + N_2\ (d.) + CO\ (d.)$

$2CO\ (d.) + O_2\ (d.) \rightarrow 2CO_2\ (d.)$

$K_2CO_3\ (aq.) + CaCl_2\ (aq.) \rightarrow CaCO_3\ (k.) + 2KCl\ (aq.)$

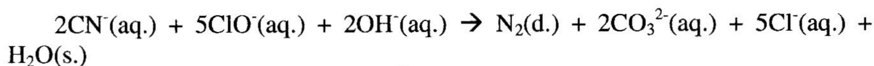
Vykstant kitimams (išeiga lygi x)

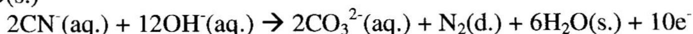
$4KCN \rightarrow (CN)_2 \rightarrow KCN$

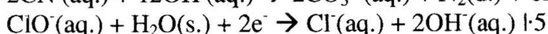
$\downarrow$

$KOCN \rightarrow 0.5\ KCN$

iš 4 mol KCN susidarė $0.5x^3 + x^2 = 1$ mol KCN galutiniame tirpale.
Iš lygties x = 0.839, arba 83.9%.

Lewis'o formulė::N≡C-C≡N:
Visi kampai po 180°.
Cianido jonas vandeniniuose tirpaluose hidrolizuojasi, hidrolizės konstanta lygi:
$[HCN][OH^-]/[CN^-]=K_H$
Pažymėjus $[OH^-] \approx [HCN]=x$, o $[CN^-]-x \approx [CN^-]=a_i$,
tada $K_H=x^2/a_i$, iš kur $[OH^-]=x=\sqrt{(K_H \cdot a_i)}$.
$pH=14+\lg[OH^-]$, todėl $pH_1-pH_2=\lg[\sqrt{(K_H \cdot a_1)}]-\lg[\sqrt{(K_H \cdot a_2)}]=\lg[\sqrt{(a_1/a_2)}]$.
Kadangi $a_1= 4a_2$, todėl $\Delta pH=\lg 2=0.30$.

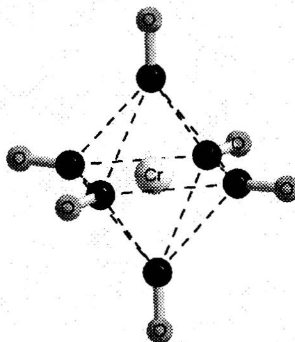

$2CN^-(aq.) + 5ClO^-(aq.) + 2OH^-(aq.) \rightarrow N_2(d.) + 2CO_3^{2-}(aq.) + 5Cl^-(aq.) + H_2O(s.)$


$2CN^-(aq.) + 12OH^-(aq.) \rightarrow 2CO_3^{2-}(aq.) + N_2(d.) + 6H_2O(s.) + 10e^-$


$ClO^-(aq.) + H_2O(s.) + 2e^- \rightarrow Cl^-(aq.) + 2OH^-(aq.) \mid \cdot 5$

165(L).

1)$Cr(CO)_6$ molekulė yra taisyklingas oktaedras



2)Iš lentelėje pateiktų bandymų rezultatų matyti, kad ligandų pakeitimo reakcijos greitis nepriklauso nuo trimetilfosfino koncentracijos mišinyje (1, 3 ir 4, 5 bandiniai). Tačiau akivaizdu, kad karbonilo koncentraciją padidinus 1,5 ir 2 kartus reakcijos greitis atitinkamai padidėjo 1,5 ir 2 kartus (1, 2 ir 1, 4 bandiniai). Bendra reakcijos kinetinė lygtis:

$$v = k[Cr(CO)_6]^a[P(CH_3)_3]^b$$

Taigi, žinodami visus eksperimentinius faktus, matome, kad reakcijos greitis nepriklauso nuo trimetilfosfino koncentracijos, todėl koeficientas b lygus 0, o reakcijos greitis tiesiškai priklauso nuo chromo(0) heksakarbonilo koncentracijos, todėl a yra lygus 1. Reakcijos kinetinė lygtis:

$$v = k[Cr(CO)_6]$$

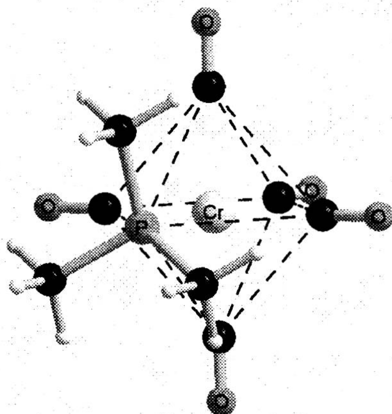
3)Bendras reakcijos laipsnis lygus a+b. Žinome, kad a = 1, o b = 0, tada bendras reakcijos laipsnis 1.

4)Tiriamosios reakcijos greičio konstantą galima apskaičiuoti iš reakcijos kinetinės lygties, įstačius bet kurias eksperimentines vertes

$$k = \frac{v}{[Cr(CO)_6]}$$

$$k = \frac{5{,}0 \cdot 10^{-11}\,mol/l \cdot s}{0.012\,mol/l} = 4{,}2 \cdot 10^{-9}\,s^{-1}$$

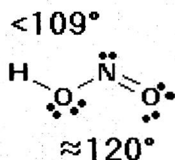
5) Vykstant ligandų pakeitimo reakcijai komplekso geometrija nesikeičia, t.y. jis išlieka oktaedrinis kompleksas, tačiau tai jau netaisyklingas oktaedras, nes skiriasi P-Cr ir C-Cr donorinio-akceptorinio ryšio ilgis.

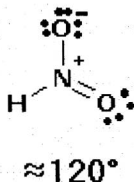


166(B). 1) $[NO^+][NO_2^-]$

2) $N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$

3)





4) $N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$

su $FeSO_4$:

$NO_2^- + Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow NO + Fe^{3+} + H_2O$

(arba $2HNO_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2NO + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$)

Su parūgštintu KI:

$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \rightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$

$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$

5) $2\,NO \rightarrow N_2O_2$

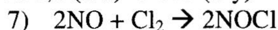
6) $2NO + C \rightarrow CO_2 + N_2$

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

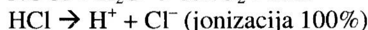
Dalinės koncentracijos yra lygios molių skaičiui (tirpalų tūriai yra lygūs).

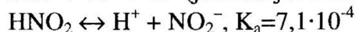
Kiekis HNO_2 ir Fe^{2+} buvo x mol ir y mol atitinkamai, (x-y)/2 mol jodo susidarė ir x/2 mol $CaCO_3$ nuosėdų susidarė.

$253{,}8\cdot(x/2)=3\cdot100\cdot(x-y)/2 \Rightarrow 46{,}2x=300y \Rightarrow x:y=6{,}49=6{,}5$


7) $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$


$NOCl + H_2O \rightarrow HNO_2 + HCl$


$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (jonizacija 100%)

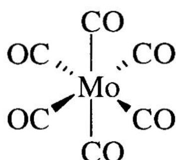

$HNO_2 \leftrightarrow H^+ + NO_2^-$, $K_a=7{,}1\cdot10^{-4}$

$pV=nRT \Rightarrow 0{,}00327$ mol NO $\Rightarrow 0{,}00327$ mol H^+ iš HCl:

$7{,}1\cdot10^{-4}=(z+0{,}00327)z/(0{,}00327-z) \Rightarrow z=5{,}16\cdot10^{-4}$, $(z/0{,}00327)\cdot100\%=15{,}8\%=16\%$

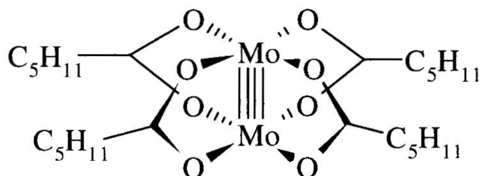
167(B).

1) Mo
2) $Mo(CO)_6$



sp^3d^2

3) $Mo_2C_{24}H_{48}O_8$
4) c)



Mo-O jungtys sudarytos iš dsp^2 hibridinių orbitalių, Mo-Mo jungtys susidaro iš *p* ir *d* orbitalių.

5) Žemesnėje temperatūroje vyksta mezofazės susidarymas (skysti kristalai), aukštesnėje temperatūroje vyksta izochroninio tirpalo susidarymas. Tokie junginiai vadinami skystaisiais kristalais.

168(*T*).

1) $[N\equiv C-Au-C\equiv N]^-$, molekulė linijinė

2) 4 Au + 8 KCN + O2 + 2 H2O 4KAu(CN)2 + 4 KOH

20 g ÷ 197 g/mol ≈ 0.10 mol (Au)

0.10 mol × (8/4) × 65.12 g/mol = 13.024 g (KCN)

3) Oksidacija: Au(*s*) + 4 Cl–(*aq*) → AuCl4 –(*aq*) + 3 e–

Redukcija: 3 NO3 –(*aq*) + 6 H+(*aq*) + 3 e– → 3 NO2(*g*) + 3 H2O(*l*)

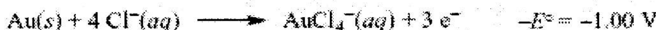
$Au(s)+3NO3^-(aq)+6H^+(aq)+4Cl^-(aq)\leftrightarrow AuCl^{4-}(aq)+3NO_2(g)+3H_2O(l)$

4) Oksidatorius – HNO_3

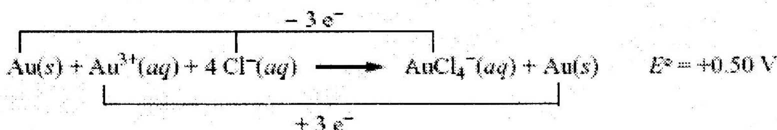
5)



$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$ $E° = +1.50$ V



$Au(s) + 4Cl^-(aq) \longrightarrow AuCl_4^-(aq) + 3e^-$ $-E° = -1.00$ V



$Au(s) + Au^{3+}(aq) + 4Cl^-(aq) \longrightarrow AuCl_4^-(aq) + Au(s)$ $E° = +0.50$ V

$E = E° - (0.059 / n) \log Q$

Pusiausvyros sąlygomis:

$Q = K$, $E = 0$, $K = [AuCl_4^-] / [Au^{3+}] [Cl^-]^4$

$E° = (0.059 / n) \log K$, $0.50 = (0.059 / 3) \log K$, $K = 10^{25.42} = 2.6 \times 10^{25}$

$\Delta G_1° + \Delta G_2° = \Delta G_3°$

$(-nFE_1°) + (-nFE_2°) = -RT\ln K$

$E° = (RT/nF)\ln K = (0.059/n)\log K$, $0.50 = (0.059/3)\log K$, $K = 10^{25.42} = 2.6 \times 10^{25}$

6) c)
7) b)
8) b)
9) a)

10) d)

$$\because V_{AuNPs} = \frac{4}{3}\times\pi\times r_{AuNPs}^3$$

$$V_{Au} = \frac{4}{3}\times\pi\times r_{Au}^3$$

$$\therefore N_{Au} = \frac{V_{AuNPs}}{V_{Au}} = \frac{\frac{4}{3}\times\pi\times r_{AuNPs}^3}{\frac{4}{3}\times\pi\times r_{Au}^3} = \left(\frac{r_{AuNPs}}{r_{Au}}\right)^3 = \left(\frac{15\,\mathring{A}}{1.44\,\mathring{A}}\right)^3 \approx 1000$$

11)

$4/3\times\pi\times r_{AuNPs}^3 = 4/3\times\pi\times r_{Au}^3\times N_{Au}$ $\quad\therefore r_{AuNPs}^3 = r_{Au}^3\times N_{Au}$

$S_{AuNPs} = 4\pi\, r_{AuNPs}^2$

$\therefore S_{AuNPs} = 4\pi\, r_{Au}^2\, N_{Au}^{2/3}$

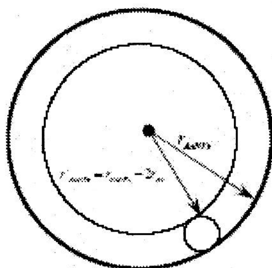
$N_S \approx S_{AuNPs} / \pi\, r_{Au}^2 = 4\, N_{Au}^{2/3}$

$P \approx N_S / N_{Au} = 4/\, N_{Au}^{1/3}$

$N_{Au} \approx 1000$

$P \approx 40\%$

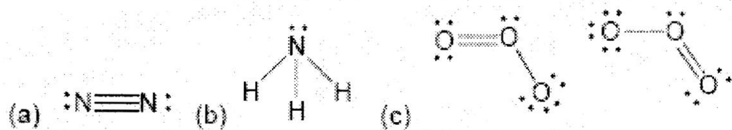
Arba:

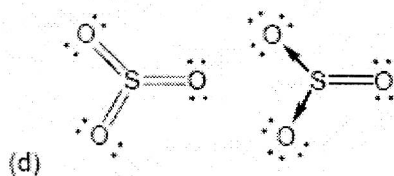


$$P\% \approx \frac{\frac{V_{AuNPs}}{V_{Au}} - \frac{V'_{AuNPs}}{V_{Au}}}{\frac{V_{AuNPs}}{V_{Au}}}\times100\% = \frac{\left(\frac{r_{AuNPs}}{r_{Au}}\right)^3 - \left(\frac{r'_{AuNPs}}{r_{Au}}\right)^3}{\left(\frac{r_{AuNPs}}{r_{Au}}\right)^3}\times100\% = \frac{\left(15\,\mathring{A}\right)^3 - \left(12.12\,\mathring{A}\right)^3}{\left(15\,\mathring{A}\right)^3}\times100\% \approx 47\%$$

169(*T*).

1.

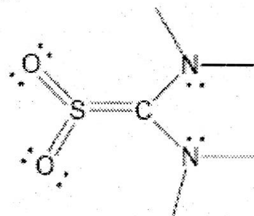




2.

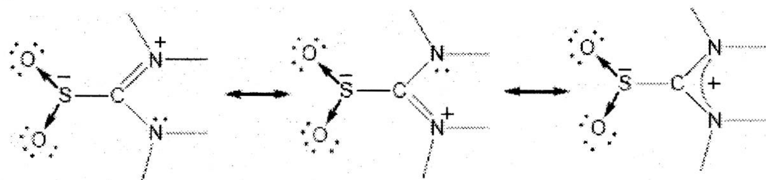


3.



4a (b) 4b (b) 4c (a)

5.



170(T).

1)

$[H^+] = 1.00\times10^{-7}$ mol/L

$K_{a1} = [HCO_3^-][H^+] / [H_2CO_3] = 2.23\times10^{-4}$, $[HCO_3^-]/ [H_2CO_3] = 2.23\times10^{3}$

$K_{a2} = [CO_3^{2-}][H^+] / [HCO_3^-] = 4.69\times10^{-11}$, $[CO_3^{2-}]/ [HCO_3^-] = 4.69\times10^{-4}$

$\therefore [H_2CO_3] : [HCO_3^-] : [CO_3^{2-}] = \mathbf{4.48\times10^{-4}} : 1.00 : \mathbf{4.69\times10^{-4}}$

2)

$P_{CO_2} = (1.01\times10^5\ Pa) \times 3.60\times10^{-4} = 36.36\ Pa$

$[CO_{2(aq)}] = K_{CO_2} \times P_{CO_2} = 0.0344 \times (36.36\ Pa/1.01\times10^5\ Pa) = \mathbf{1.24\times10^{-5}\ mol/L}$

3)

Tirpumas :

$\approx [CO_{2(aq)}\ [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

$([H_2CO_3] = [CO_{2(aq)}] \times K_{H_2CO_3} = 2.48\times10^{-8}$ mol/L and $[CO_3^{2-}] = K_{a2} / ([H^+]/[HCO_3^-]) = K_{a2} = 4.69\times10^{-11}$

$[H^+][HCO_3^-] / [CO_{2(aq)}] = K_{a1}K_{H_2CO_3} = (2.23\times10^{-4})\cdot(2.00\times10^{-3}) = 4.46\times10^{-7}$

$[CO_{2(aq)}] = 1.24\times10^{-5}$ mol/L,

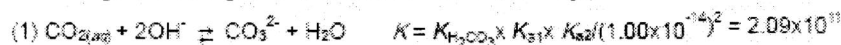
$[H\ ] = [HCO_3] = 2.35\times10$ mol/L

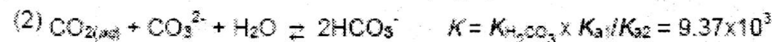
Tirpumas $[CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-] = 1.24\times10^{-5} + 2.35\times10^{-6} = \mathbf{1.48\times10^{-5}\ mol/L}$

$\mathbf{[CO_{2(aq)}] = 1.24\times10^{-5}\ M}$

4)

NaOH tirpale CO_2 tirpumas bus didesnis dėl šių reakcijų:


(1) $CO_{2(aq)} + 2OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O \qquad K = K_{H_2CO_3}\times K_{a1}\times K_{a2}/(1.00\times10^{-14})^2 = 2.09\times10^{11}$


(2) $CO_{2(aq)} + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCO_3^- \qquad K = K_{H_2CO_3} \times K_{a1}/K_{a2} = 9.37\times10^{3}$


$CO_{2(aq)} + OH^- \rightleftarrows HCO_3^- \qquad K = 4.43\times10^{7}$

K didelė, todėl visas CO_2 sureaguos:

$\therefore [HCO_3^-] \doteqdot 1.00\times10^{-3}$ mol/L

$[OH^-] = 1.82\times10^{-5}$ mol/L

$[H^+] = 5.49\times10^{-9}$ mol/L

$[CO_3^{2-}] = 8.54\times10^{-6}$ mol/L

Tirpumas

$\approx [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 1.24\times10^{-5} + 1.00\times10^{-3} + 8.54\times10^{-6} = \mathbf{1.02\times10^{-3}\ mol/L}$

5)

$K_{eq} = K_{sp} \times K_{H_2CO_3} \times K_{a1}/K_{a2} = (4.50\times10^{-9}) \times (2.00\times10^{-3}) \times (2.23\times10^{-4})/(4.69\times10^{-11}) = \mathbf{4.28\times10^{-5}}$

6)

$[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$

$K = 4.28\times10^{-5} = [Ca^{2+}][HCO_3^-]^2/[CO_{2(aq)}] = [Ca^{2+}](2[Ca^{2+}])^2 / [CO_{2(aq)}]$

$[CO_{2(aq)}] = 1.24\times10^{-5}$ mol/L,

$[Ca^{2+}] = 0.510\times10^{-3}$ mol/L = **20.5 mg/L**

7)

$pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2 = (3.65 + 10.33)/2 = 6.99 \approx 7.00,$

$[CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-]$

Šarmingumas $= [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \approx [HCO_3^-]$

$[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}] = 1.02\times10^{-3}$ mol/L

8)

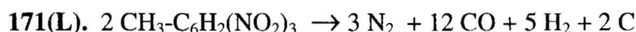
$K_{eq} = \mathbf{4.28\times10^{-5}}$, $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$

$[Ca^{2+}] = 100$ mg/L $= 2.50\times10^{-3}$ mol/L

$K_{eq} = 4.28\times10^{-5} = [Ca^{2+}][HCO_3^-]^2 / [CO_{2(aq)}] = 4[Ca^{2+}]^3/[CO_{2(aq)}]$

$[CO_{2(aq)}] = 1.46\times10^{-3}$ mol/L

$P_{CO_2} = ([CO_{2(aq)}] / K_{CO_2}) \times 1.01\times10^5\ Pa = \mathbf{4.28\times10^3\ Pa}$



171(L). $2\ CH_3\text{-}C_6H_2(NO_2)_3 \rightarrow 3\ N_2 + 12\ CO + 5\ H_2 + 2\ C$

$M_r\ (C_7H_5N_3O_6) = 227$

$pV = m/227 \times RT$

$m = 200atm \times 227g \times 1\ l / 2273K \times 0{,}0821\ l\ atm\ mol^{-1}K^{-1} = 243{,}2\ g$

Kadangi iš 1 TNT susidaro 10 mol dujų, tai maksimalus TNT kiekis, kuriam sprogus galima pasiekti tokį slėgį yra 10 kartų mažesnis, t.y. 24,32 g.

172(L). Iš pateiktų lentelėje duomenų matyti, kad reakcijos greitis nepriklauso nuo Br_2 koncentracijos (1 ir 2 eksperimentai). Tuo tarpu matyti, kad greitis priklauso nuo acetono ir rūgšties koncentracijos. Tada kinetinė lygtis v = k $[H^+][CH_3COCH_3]$. Bendras reakcijos laipsnis lygus 2.

Reakcijos greičio konstantą galima apskaičiuoti iš aukščiau parašytos lygties:

$k = v/[H^+][CH_3COCH_3 = 5{,}7 \cdot 10^{-5}\ moll^{-1}\ s^{-1} / 0{,}3\ moll^{-1} \times 0{,}05\ moll^{-1} =$

$= 3{,}8 \times 10^{-3}\ moll^{-1}\ s^{-1}$

173(L). Apskaičiuojame vienos akutės tūrį:

Visos plėvelės tūris: $V = 1 cm^2 \cdot 0{,}001\ cm = 0{,}001\ ml$ (duotas plotas 1 cm^2 ir storis 10 μm).

Bendras akučių tūris $V_{ba} = 0{,}001\ ml \cdot 0{,}12 = 0{,}00012\ ml$ (duotas poringumas 12%)

Vienos akutės tūris $V_a = 0{,}00012\ ml / 6 \bullet 10^{10} = 2 \bullet 10^{-15}\ ml$

Apskaičiuojame vienos akutės diametrą:

Sąlygoje nurodyta, kad akutė yra taisyklingo cilindro formos, vadinasi jos tūris $V_a = l \cdot \pi \cdot r^2$,

iš čia $r^2 = V_a / (\pi \cdot l) = 2 \bullet 10^{-15}\ ml / (\pi \cdot 0{,}001\ cm) = 6{,}37 \bullet 10^{-13}\ cm^2$,

$r = 7{,}98 \bullet 10^{-7}\ cm$ ir d (diametras) = $1{,}596 \bullet 10^{-6}\ cm = 15{,}96\ nm$

Apskaičiuojame bendrą nusodintą Cu kiekį vienoje akutėje:

Kadangi žinome Cu^{2+} jonų koncentraciją ir tirpalo tūrį, randame visą Cu kiekį, nusodintą 1 cm^2 ploto plėvelėje.

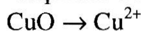
$m_{Cu} = 18{,}9 \bullet 10^{-6}\ mol/l \cdot 0{,}1\ l \cdot 63{,}5\ g/mol = 0{,}00012\ g$

Vienoje akutėje: $m_{Cu} = 0{,}00012\ g / 6 \bullet 10^6 = 2 \bullet 10^{-15}\ g$

Apskaičiuojame vienoje akutėje esančio Cu ir CuO mišinio komponentų tūrius:

$V_{Cu} = 2 \bullet 10^{-15}\ g \cdot 0{,}12 / 8{,}96\ g/ml = 2{,}68 \bullet 10^{-17}\ ml$ (dauginti iš 0,12, nes sąlygoje nurodyta mišinio procentinė sudėtis: Cu - 12%)

Tirpinant CuO azoto rūgštyje:



$CuO \rightarrow Cu^{2+}$

$m_{CuO} = 2 \bullet 10^{-15}\ g \cdot 0{,}88 \cdot 79{,}5\ g/mol / 63{,}5\ g/mol = 2{,}2 \bullet 10^{-15}\ g$

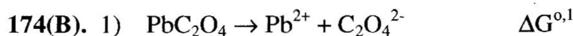
$V_{CuO} = 2{,}2 \bullet 10^{-15}\ g / 6{,}45\ g/ml = 3{,}41 \bullet 10^{-16}\ ml$

Apskaičiuojame akutės užpildymo laipsnį:

Bendras mišinio tūris

$V = 2{,}68 \bullet 10^{-17}\ ml + 3{,}41 \bullet 10^{-16}\ ml = 3{,}68 \bullet 10^{-16}\ ml$

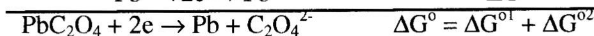
Užpildymo laipsnis = $3{,}68 \bullet 10^{-16}\ ml \cdot 100\% / 2 \bullet 10^{-15}\ ml = 18{,}39\%$.



174(B). 1) $PbC_2O_4 \rightarrow Pb^{2+} + C_2O_4^{2-}$ $\quad \Delta G^{o,1}$



$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$ $\quad \Delta G^{o,2}$



$PbC_2O_4 + 2e \rightarrow Pb + C_2O_4^{2-}$ $\quad \Delta G^o = \Delta G^{o1} + \Delta G^{o2}$

$\Delta G^{o,1} = -RTlnK_{sol} = -8{,}314 \cdot 298 \cdot 2{,}303 \cdot \log(8{,}50 \cdot 10^{-10}) =$

$= 51{,}75\ kJ/mol \approx 51{,}8\ kJ/mol$

$\Delta G^{o,2} = -nFE^o = 2 \bullet 96485 \cdot 0{,}126 = 24{,}31\ kJ/mol$

$\Delta G^o = 51{,}75 + 24{,}31 = 76{,}06\ kJ/mol;$

$E^o{}_2 = -\Delta G^o/nF = -76060/(2 \cdot 96485) = -\ 0{,}394\ V$

2) $[Pb^{2+}][C_2O_4{}^{2-}] = 8{,}50 \cdot 10^{-10}$,

$[Pb^{2+}] = 8{,}50 \cdot 10^{-10}/0{,}025 = 3{,}4 \cdot 10^{-8}\ M$

3) 1. skaičiuojant iš $[Pb^{2+}]$:

$E = E^o{}_1 + (2{,}303RT/nF) \cdot \log[Pb^{2+}] = -0{,}126 - 0{,}221 = -\ 0{,}347\ V$

2. skaičiuojant iš $[C_2O_4{}^{2-}]$:

$E = E^o_2 - (2{,}303RT/nF) \cdot \log[C_2O_4^{2-}] = -0{,}394 + 0{,}047 = -0{,}347$ V

175(B). 1) Bendroji kinetinė lygtis: $v = k[NO_2]^m[CO]^n$
m apskaičiavimui mes naudojame 1 ir 2 eksperimento greičių vertes.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[NO_2]_2^m[CO]_2^n}{k[NO_2]_1^m[CO]_1^n} = \left(\frac{[NO_2]_2}{[NO_2]_1}\right)^m$$

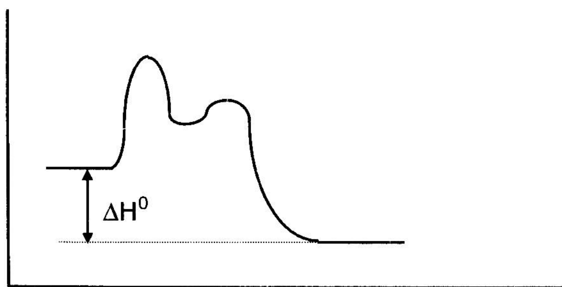
$0{,}080/0{,}005 = (0{,}4/0{,}1)^m$

$16 = 4^m$, $m = 2$

Analogiškai iš 1 ir 3 eksperimentų gauname n=0. Tada kinetinė lygtis
$v = k[NO_2]^2$

2) Lėčiausia stadija limituoja lėčiausia mechanizmo stadija. I mechanizmui, kurį sudaro tik viena reakcija, kinetinė lygtis netinka. II ir III mechanizmai galimi, lėčiausia stadija laikant pirmąją stadiją, bet labiau tiketinas II, nes jame yra tik bimolekulinės elementariosios reakcijos.

3)



176(T). 1. 164 nm;
2. 13.6 eV;
3. E = – 2.82 keV; r = 0.26 pm;
4. Tikimybė = 5.4 10^{-4};
5. 4.7 eV, 17.6 eV;
6. 0.7 eV;
7. $Z_{eff} = 0.7$

177(T). 1. Delta-$\Delta S_{sys} > 0$, Delta-$\Delta S_{sur} < 0$;
2. Delta-$S_{sys} = 27.4$ JK^{-1};
3. Delta-$S_{sur} = -6.9$ JK^{-1};
4. Delta-$S_{universe} = 20.5$ JK^{-1};
5. jos tiesiogiai virsta kieta faze nepereinant skystos fazės;
6. jos pirmiausia virsta skysta faze ir po to kieta faze;
7. Delta-H = 26 kJ mol^{-1};
8. Delta-G = 119 kJ mol^{-1}; todėl K < 1;

9. 980 K;
10. p(CO) = 3.63 bar

178(T). 1. 2.0 10^9 m.;
2. x = 0.366;
3. ^{232}Th - ^{233}Th - ^{233}Pa - ^{233}U;
4. ^{101}Mo: 25000 Atomų; ^{101}Tc: 1710 Atomų; ^{101}Ru: 790 atomų.

179(T). 1. AgBr → Ag + Br;
2. AgBr + 2 $Na_2S_2O_3$ → $Na_3Ag(S_2O_3)_2$ + NaBr;
3. $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ + 2 CN^- → $Ag(CN)_2^-$ + 2 $S_2O_3^{2-}$;
2 $Ag(CN)_2^-$ + Zn → 2 Ag + $Zn(CN)_4^{2-}$;
4. ClF_3, BrF_5, IF_7;
5. 162 = $I^{35}Cl$; 164 = $I^{37}Cl$; 466 = $I_2{}^{35}Cl_5{}^{37}Cl$; 476 = $I_2{}^{37}Cl_6$;
6. 4 Cl_2 + $S_2O_3^{2-}$ + 5 H_2O → 8 Cl^- + 2 SO_4^{2-} + 10 H^+;
7. S-S ryšys.
8. 2 ClO_2 + 2 NaOH → $NaClO_2$ + $NaClO_3$ + H_2O.
9. 2 Cl_2 + 2 $Ca(OH)_2$ → $CaCl_2$ + $Ca(ClO)_2$ + 2 H_2O;
10. –1 and +1.
11. vyksta anijono-anijono kontaktas išilgai paviršiaus;
12. RbBr;
13. 0.732;
14. a = 628 pm; (hkl) = 200.
15. 444 pm; 544 pm,
16. (hkl) = 111; θ = 12.2°

180(*L*). $V_{vidutinis} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{(4{,}0 \cdot 10^{-4} mol/l - 5{,}0 \cdot 10^{-4})}{1800 s} = 5{,}55 \cdot 10^{-8}$ mol/(l·s)

181(L). 1) 16 10^6 g
165,4 kJ + $CH_{4\,(d)}$ + 2 $H_2O_{(d)}$ ↔ $CO_{2\,(d)}$ + 4 $H_{2\,(d)}$
Pradžioje buvo 1 + 2,5 mol dujų
Sureagavo x + 2x mol dujų
Susidarė x + 4x mol dujų
Po reakcijos iš viso bus (1 - x) + (2,5 - 2x) + x + 4x mol dujų = 3,5 + 2x mol
Po reakcijos ir prieš reakciją dujų tūrių santykis yra lygus

$$\frac{(3{,}5 + 2x)\, V_m}{(1 + 2{,}5)\, V_m} = \frac{(100 + 40)\ \%}{100\ \%}$$

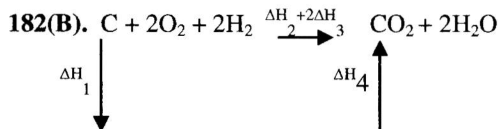
Čia V_m - dujų molinis tūris
(3,5 +2x) / 1,5 = 1,4 → 2x = 1,4 → x = 0,7 mol CH_4 sureagavo.
Vandenilio išeiga pagal metaną I = (4 • 0,7 mol) / 4 mol = 0,7 arba 70 %

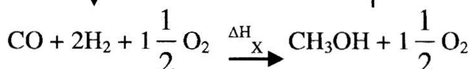
Vandenilio išeiga pagal vandenį I = (4 • 0,7 mol)/ 2 • 2,5 mol = 0,56 arba 56 %

2) Q =(16 10^6 g/0,5) 165,4 kJ = 330,8 10^6 kJ = 330,8 10^9 J = 330,8 MJ
8 g

3) Mišinį šaldant kondensuosis vanduo, po to CO_2 ir dar žemesnėje temperatūroje CH_4. Liks dujinis H_2.

182(B).





$\Delta H_2 + 2\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_X + \Delta H_4$

$\Delta H_X = \Delta H_2 + 2\Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_4 = -128{,}2$ kJ

Matome, kad reakcija yra egzoterminė. Jai vykstant termose, temperatūra kils ir pagal Le Šateljė principą pusiausvyra stumsis į kairę, t.y., mažės metanolio. Vykstant reakcijai termostate, temperatūra nekis ir nusistojus pusiausvyrai bus pasigaminę daugiau metanolio.

183(*B*).

1)

$$\Delta G_r^0 = 2 \cdot \Delta G_{f,\,298}^0(CO) = 175{,}6\ kJ$$

$$\Delta S_{r,\,298}^0 = \frac{1}{T} \cdot (\Delta\Delta_{r,\,298}^0 - \Delta G_{r,\,298}^0)$$

$$\Delta S_{r,\,298}^0 = 24{,}62\ J/K$$

Reakcija yra neįmanoma, nes $\Delta G_{r,\,298}^0$ yra teigiama ir didelė reikšmė.

2) $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$

$$\Delta G_r^0 = 182500 - 24.62 \cdot T\ (J)$$

3)

$$K = \frac{p^2(NO)}{p(O_2) \cdot p(N_2)}$$

$$K = \frac{(10^{-3})^2}{0.78 \cdot 0.21} = 6.1 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$
$$\Delta G_r^0 = -8.31 \cdot T \cdot \ln(6.1 \cdot 10^{-6}) = 99.72 \cdot T$$
$$182500 - 24.62 \cdot T = 99.72 \cdot T$$
$$T = 1468\ K$$
4)
$$v = \frac{d[NOBr]}{dt} = k_2 \cdot [NO] \cdot [NOBr_2]$$
$$\frac{v_1}{v_{-1}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[NO] \cdot [Br_2]}{[NOBr_2]}$$
$$v = k_2 \cdot \frac{v_1}{v_{-1}} \cdot [NO] \cdot [NOBr]$$
$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [NO]^2 \cdot [Br_2] = k' \cdot [NO]^2 \cdot [Br_2]$$

184(*B*).

1) Substrato koncentracijos didinimas eksperimentuose 1 ir 2 pakankamai nepakeičia reakcijos greičio, tai reiškia, jog jau pasiektas V_{max}, todėl V_{max}= 75 μM/min.

K_m gali būti apskaičiuotas iį Michaelio-Menteno lygties, pasinaudojus 1 ir 3 eksperimentų duomenimis, nes greičių skirtumas pirmuose dviejuose eksperimentuose yra per mažas, jog juos galima būtų panaudoti skaičiavimams.

$$v_0 = \frac{V_{max}[S]}{K_m + [S]} \Leftrightarrow 60 = \frac{75 \cdot 10^{-4}}{K_m + 10^{-4}} \Rightarrow K_m = 2.5 \cdot 10^{-5} M$$

Iš eksperimentų 1 ir 4, 1 ir 5 gaunama tokia pati K_m reikšmė.

2) [S] = 2.5 x 10^{-5}M, taip pat yra K_m reikšmė. Kai pradinis greitis lygus pusei maksimalaus greičio: v_0= $V_{max}/2$ = 75/2 = 37.5 μM/min.

[S] = 5 x 10^{-5}M

$$v_0 = \frac{V_{max}[S]}{K_m + [S]} \Leftrightarrow v_0 = \frac{75 \cdot (5 \cdot 10^{-5})}{2.5 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow v_0 = 50 \mu M/\min$$

3) [S] = 0.02M (K_m = 2.5 x 10^{5})

[S] = 800K_m, [S]>>K_m, v_0= V_{max}= 75μM/min.

4) V_{max} = $k_{kat}[E]_0$. Didinant baltymo koncentraciją 2 kartus, V_{max} padidės taip pat 2 kartus. Greitis padidės 2 kartus:

[S] = 10^{-4}M, v_0= 60 μM/min, v_0(naujas) = 120 μM/min.

5) [S] = 0.04M. [S]>>K_m, tai reiškia kad reakcija yra nulinio laipsnio.

V = P/laikas, [P] = V_{max} x laikas, [P] = (75μM/min) x 3 min = 225μM = 2.25 X 10^{-4}M.

185(B). 1) Naudodamiesi formule, susiejančia reakcijos K ir standartinę Gibso energiją ΔG^0, apskaičiuokite skirtumą tarp (1) ir (2) reakcijos ΔG^0 reikšmių.

Atsakymas: 23 kJ

Skaičiavimas: $K_1=\exp(-\Delta G°_1/RT)$ $\Delta G°_1 = -RT\ln(K_1)$

$K_2=\exp(-\Delta G°_2/RT)$ $\Delta G°_2 = -RT \ln(K_2)$

$\Delta G°_2 - \Delta G°_1 = RT \ln(K_1/K_2) = (2477\ J/mol)\cdot\ln(10^4) = 23\ kJ/mol$

2) Hb tipas 1: (0,98 – 0,17)×4=3,2 mol

Hb tipas 2: (1,00 – 0,60)×4=1,6 mol

Hb tipas 3: (0,73 – 0,01) ×4= 2,9 mol

3) Jungiasi su O_2 per daug stipriai.

4) Skaičiavimas:

$(4\cdot10^{-4}\ m^3/s)\times0{,}4\times(340\ kg/m^3)\times(3{,}2\ mol\ O_2/mol\ Hb)\ /\ (64\ kg/mol) = 2{,}72\cdot10^{-3}$ mol/s Atsakymas: $2{,}72\cdot10^{-3}$ mol/s

5) Skaičiavimas:

$(2{,}72\cdot10^{-3}\ mol/s)\times(400\ kJ/mol) = 1088\ W$

Atsakymas: 1088 W

186(T). 1) $n(CO) = 3/2 \times n(CH_3OH) = 1500$ mol/s

$n(H_2) = 3 \times n(CO) = 4500$ mol/s

2) Apskaičiuokite CO ir H_2 srauto greitį padėtyje β.

500 mol/s

2500 mol/s

3) Apskaičiuokite reikalingus CH_4 ir H_2O srautų greičius padėtyje γ.

1500 mol/s

1500 mol/s

4) Atsakymas p[CO, γ]: 1,25 MPa

Atsakymas $p[H_2, \gamma]$: 6,25 MPa

5) K_p: $5{,}12 \cdot 10^{-4}$

T: 630 K

Skaičiavimas: $K_p = (2{,}5\cdot0{,}1^2)/(1{,}25\cdot6{,}25^2) = 5{,}12 \cdot 10^{-4}$

187(T). 1) $CeBr_3(k) \rightarrow Ce^+(d) + 3Br^-(d)$

$3Br^-(d) + Ce^+(d) \rightarrow CeBr_3\ (d)$

$CeBr_3(k) \rightarrow CeBr_3(d)$

2) Ats.: 718 kJ/mol

3) 1 etapas: $CsCeBr_4$ (k) → Cs+ (d) + $CeBr_4$-(d)

2 etapas: $CeBr_4^-$ (d) → Ce^+ + $4Br^-$(d)

3 etapas: $Ce^+(d) + 3Br^-(d) \rightarrow CeBr_3$ (d)

4 etapas: $Cs^+(d) + Br^-(d) \rightarrow CsBr$ (d)

Suma: $(CsCeBr_4)_{gardelės} \rightarrow (CeBr_3)_{molekulė} + (CsBr)_{molekulė}$

4) 1 etapas: -1433 kj

2 etapas: -660 kj

3 etapas: +359 kj
4 etapas: 348 kj
Suma: -1206 kj
5) CsBr pridėjimas nenaudingas.

188(T). 1) Neigiamo elektrodo reakcija: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$
Teigiamo elektrodo reakcija: $PbO_2 + 2e^- + 4H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$
2) Neigiamo elektrodo. reakcija: $Li \rightarrow Li^+ + e^-$, Teigiamo elektrodo reakcija: $[Mn_2O_4]^- + e^- \rightarrow [Mn_2O_4]^{2-}$
3) 4 ir 8
4) a) 63,3 kg, b) -10,8 kg

189(L). 1)
$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

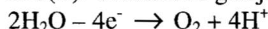
$2Cl^- + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2OH^-$
$2KCl + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2 + Cl_2$
2) Elektrolizuojant pratekėjusį elektros krūvį:
Q=I×t = 0,1 A × 5×3600 s = 1800 C
1 mol elektronų krūvis 96500 C
x mol " " 1800 C
x = 0,01865 mol elektronų.
Pratekėjus 2 mol elektronų suskaidoma 2 mol KCl ir išsiskiria 1 mol H_2 bei 1 mol Cl_2, t.y. 2
mol dujų (žr. dalines lygtis).
Bendras dujų (H2 ir Cl2) kiekis 0,01865 mol.
V = 0,01865 mol × 22,4 L/mol = 0,418 L
3) Vandenilio išsiskyrė 0,01865 mol /2 = 0,009326 mol
$m(H_2)$ = 0,009326 mol ×2 g/mol = 0,0186 g.
Chloro išsiskyrė irgi 0,00936 mol.
$m(Cl_2)$ = 0,009326 mol × 71 g/mol = 0,662 g.
Tirpalo masė po elektrolizės:
100 g – 0,0186 g – 0,662 g = 99,32 g.
0,01865 mol elektronų suskaidė 0,01865 mol KCl, t.y 0,01865 mol × 74,5 g/mol = 1,39 g
KCl. Tirpale liko 5 g – 1,39 g = 3,61 g KCl.
99,31 g (visas tirpalas po elektrolizės) – 100%
3,61 g x%
x = 3,64% KCl.
Be to tirpale susidarė KOH (irgi 0,01865 mol). m(KOH) = 0,01865 mol × 56 g/mol = 1,04 g.
99,31 g (visas tirpalas po elektrolizės) – 100%

1,04 g x%

x = 1,05% KOH

4) Reikėtų elektrolizuoti išlydytą KCl.

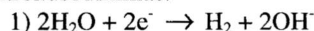
190(L). Ant anodo galėjo vykti tik deguonies skyrimasis:


$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$

O_2 išsiskyrė 0,448 l = 0,02 mol. Tam buvo sunaudotas elektros krūvis

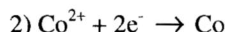
$$Q_1 = 4Fn = 0{,}02mol \cdot 4 \cdot 96500\frac{C}{mol} = 7720\ \text{C}$$

Ant katodo galėjo vykti tiek vandenilio skyrimasis, tiek ir kobalto elektronusodinimas.


1) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

H_2 išsiskyrė 0,448 l = 0,02 mol. Tam sunaudotas elektros krūvis:

$$Q_2 = 2Fn = 0{,}02mol \cdot 2 \cdot 96500\frac{C}{mol} = 3860\ \text{C}$$


2) $Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$

Per katodą ir anodą prateka toks pat elektros krūvis, todėl kobalto elektronusodinimui sunaudotas krūvis $Q_3 = Q_1 - Q_2 = 7720 - 3860 = 3860$ C. Nusėdusio ant katodo Co kiekis:

$$n = \frac{Q_3}{2F} = \frac{3860\ C}{2 \cdot 96500\ C/mol} = 0{,}02\ mol$$

Elektrolizės metu anodo masė nekito, o katodo – didėjo dėl nusėdusio Co. Kobalto nusodinimo greitis buvo: $V = 0{,}305$ mg/s = $5{,}18 . 10^{-6}$ mol/s.

Kadangi $V = \frac{\Delta n}{\Delta t}$, elektrolizės trukmė

$$\Delta t = \frac{\Delta n}{V} = \frac{0{,}02\ mol}{5{,}18 \cdot 10^{-6}\ mol/s} = 3861\ s$$

Elektrolizės metu tekėjusios srovės stiprį galima rasti iš lygties $Q = I \cdot t$:

$$I = \frac{Q_1}{\Delta t} = \frac{Q_2 + Q_3}{\Delta t} = \frac{7720\ C}{3861\ s} \cong 2\ \text{A}$$

191(B).

1) n(^4_2He) = (226 - 206) · 4 = 5

n(β) = 5 · 2 - (88 - 82) = 4

2) $v = k \cdot c; \tau = \frac{\ln 2}{k}$

$v_1 = v_2$
$k_1 \cdot c_1 = k_2 \cdot c_2$
$\frac{k_2}{k_1} = \frac{c_1}{c_2}$

3) $c \rightleftarrows n$

$n = \frac{m}{M}$

$$\frac{1580\ metai \cdot 365{,}25\ diena/metai}{138{,}8\ day} = \frac{m(Ra)}{226\ g/mol} \cdot \frac{210\ g/mol}{10^{-3}\ g}$$

$$m(Ra) = \frac{1580\ metai \cdot 365{,}25\ diena/metai}{138{,}8\ day} \cdot \frac{10^{-3}\ g}{210\ g/mol} \cdot 226\ g/mol = 4{,}47\ g$$

$$m(ore) = 4{,}47\ g \cdot \frac{1\ t}{0{,}14\ g} = 31{,}9\ t \approx 32\ t$$

4) $^{226}_{88}Ra = {}^{210}_{84}Po + 4\alpha + 4\beta$

$\Delta m = 4 \cdot 0{,}00055\ u + 4 \cdot 4{,}00273\ u + 209{,}98286\ u - 226{,}0254\ u = -0{,}02942\ u$

5) $\Delta m = \frac{10^{-3}\ g}{210\ g/mol} \cdot 0{,}02942\ u \cdot 1\ g/mol \cdot u = -1{,}40 \cdot 10^{-7}\ g$

$\Delta E = -1{,}40 \cdot 10^{-10}\ kg \cdot 9{,}0 \cdot 10^{16}\ m^2/s^2 = -1{,}26 \cdot 10^{7}\ J = -1{,}26 \cdot 10^{4}\ kJ \approx -1{,}3 \cdot 10^{4}$ kJ

192(B).

1) Reakcijai (1) $E_1 = E^o(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{F} \cdot \ln c(Ag^+)$

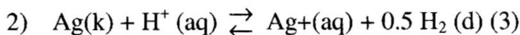
Reakcijai (2) $E_2 = E^o(I^-/AgI/Ag) - \frac{RT}{F} \cdot \ln c(I^-)$

Pusiausvyra nusistovi ant to paties elektrodo, taigi $E_1 = E_2$

$$E^o(Ag^+/Ag) - E^o(I^-/AgI/Ag) = -\frac{RT}{F} \ln\left[c(Ag^+) \cdot c(J^-)\right]$$

Produkto tirpumas: $L = c(Ag^+) \cdot c(I^-)$

$\log L = \frac{-0{,}152 - 0{,}799}{0{,}0591} = -16{,}091$ L = 8,13·10-17



2) $Ag(k) + H^+ (aq) \rightleftarrows Ag+(aq) + 0.5\ H_2\ (d)$ (3)

$0,799 + 0,0591 \cdot \lg c(Ag^+) = 0 + 0,0591 \cdot \lg 1$

$$\lg c(Ag^+) = \frac{-0,799}{0,0591} = -13,52$$

$c(Ag+) = 10^{-13.52}$ mol/dm^3

Kadangi sidabro jonų koncentracija tirpale $c(Ag^+) \cdot c(I^-) = 10^{-13.52} \cdot 1$ yra daug didesnė nei produkto tirpumas $8.13 \cdot 10^{-17}$, todėl susidaro AgI nuosėdos, pasislenkant pusiausvyrai į dešinę pusę. Todėl termodinamiškai yra įmanomas sidabro išsėdimas ir vandenilio dujų išsiskyrimas.

3) Vandenilio išsiskyrimas nėra stebimas, dėl išsiskiriančio AgI ir dėl elektrodo poliarizacijos.

193(T). 1) $2,78 \cdot 10^{-30}$ kg
2) $4,547 \cdot 10^{-28}$ kg

194(T). 1) 115 GHz
2) $3,81 \cdot 10^{-23}$ J
3) 1,132 Å

195(T). 1) 0,72 Å ir 1,1 Å
2) 3100 kJ/mol ir 1600 kJ/mol
3) 1500 kJ/mol
4) 1350 kJ/mol
5) $2,38 \cdot 10^8$ m/s

196(T). 1) Tai savaiminis procesas.
2) Entropijos pokytis yra teigiamas
3) Užšalimo temperatūra: -9^{0}C
4) Taip

197(T). 1) $6,00 \cdot 10^5$ J
2) teigiamas
3) teigiamas
4) teigiamas
5) ne

198(T). Vidutinis greitis: u= 1680 m/s.

199(T). 1) Skaičiai išdėlioti einant iš kairės į dešinę nuo viršaus: 7.2, 0.100, 1.2, 5.00, 0.100, 0.36
2) $9,26 \cdot 10^{-5}$
3) 14970 s

4) pirmas grafikas: tiesė pasvirusi į ašis 45^0 kampu, antra tiesė: horizontali x ašiai.

200(T). d
201(T). 1) alfa
2) neotronas
3) beta
4) gama
5) gama
202(T). 2
203(T). 3
204(T). c

205(T).
1) taip;
2) ne;
3) taip
4) ne;
5) ne.

206(L). 1) Reakcija: $2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$
2) Pradinis reagento molių skaičius n^o, pusiausvyros sąlygomis n
$n^o_{NO} = n_{NO} + n_{NOBr}$
$n^o_{Br2} = n_{Br2} + 0{,}5n_{NOBr}$
Bendras sistemos slėgis lygus dalinių slėgių sumai, todėl:
$p_{NO} + p_{Br2} + p_{NOBr} = 230{,}0$ mm Hg
Jeigu nebūtųvykusi rekcija, daliniai slėgiai būtų, attitinkamai:
$p_{NO} = 180 \bullet 335/297 = 203{,}0$ mm Hg ir
$p_{Br2} = 0{,}72 \bullet 62400 \bullet 335/(1200 \bullet 2 \bullet 80) = 78{,}4$ mm Hg
Kadangi daliniai dujų slėgiai yra proporcingi molių skaičiui,
$p_{NO} + p_{NOBr} = 203{,}0$ mm Hg and $p_{Br2} + p_{NOBr} = 78{,}4$ mmHg.
Tada:
$p_{NO} + p_{Br2} + p_{NOBr} = 230{,}0$ (1)
$p_{NO} + p_{NOBr} = 203{,}0$ (2)
$p_{Br2} + 0{,}5p_{NOBr} = 78{,}4$ (3), iš kur
$p_{Br2} = (1) - (2) = 230{,}0 - 203{,}0 = 27{,}0$ mm Hg
$p_{NOBr} = (78{,}4 - 27{,}0) \bullet 2 = 102{,}8$ mm Hg
$p_{NO} = 230{,}0 - 27{,}0 - 102{,}8 = 100{,}2$ mm Hg
Pusiausvyros konstanta:
$K_p = p^2_{NO} \bullet p_{Br2}/p^2_{NOBr} = 100{,}2^2 \bullet 27{,}0/102{,}8^2 = 25{,}7$ mm Hg $= 0{,}0338$ atm
3) Jeigu slėgis sistemoje padidėja, pusiausvyra pastumiama į NOBr susidarymą

4) Dalinis NO slėgis pusiausvyrosiose sąlygomis yra 100,2 mm Hg. Naudojantis pV = nRT, randamas molių skaičius:

$100{,}2 \cdot 1200 = n \cdot 62400 \cdot 335$; $n = 100{,}2 \cdot 1200/(62400 \cdot 335) = 5{,}75 \cdot 10^{-3}$ moles.

207(L). 1) Prie katodo: $2H_3O^+ (s) + 2e = H_2 (g) + 2H_2O (s)$

Prie anodo: Kolbės reakcija: $2CH_3COO^- (s) - 2e^- = C_2H_6 (g) + 2CO_2 (g)$

2) $n(CO_2) = 5{,}213/44{,}01 = 0{,}1185$ mol

$V(CO_2) = nRT/p = 0{,}1185 \cdot 0{,}0831 \cdot 298{,}15/1{,}0 = 2{,}935\ dm^3$

$M(C_2H_6) = 2 \cdot 15 = 30$g/mol, $n(C_2H_6) = 0{,}0593$ mol; $V(C_2H_6) = 1{,}468\ dm^3$

3) $Q = 0{,}1185 \cdot 96485 = 11433$ C (As); $Q = 11433/3600 = 3{,}176$ Ah

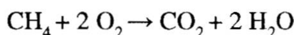
4) $T = Q/I = 3{,}176/0{,}706 = 4{,}50$ h

$M = 11433 \cdot 63{,}55/(2 \cdot 96485) = 3{,}765$ g

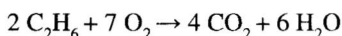
5) $[H_3O^+] = 1{,}85 \cdot 10^{-5}/3 = 6 \cdot 10^{-6}$; $E(H^+/H_2) = 0{,}059 \cdot \log[H_3O^+]$; $E(H^+/H_2) = 0{,}059 \cdot (-5{,}22) = -0{,}308$ V

208(T).

1) Lygtys:



$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$



$2\ C_2H_6 + 7\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 6\ H_2O$

Skaičiavimai:

$\Delta H^0 = [2 \cdot (-241{,}8) - 393{,}5 - (-74{,}6)]\ kJ\ mol^{-1} = -802{,}5\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta S^0 = [2 \cdot (188{,}8) + 213{,}8 - 186{,}3 - 2 \cdot 205.2]\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} = -5{,}3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$\Delta G^0 = -802{,}5\ kJ\ mol^{-1} - 298{,}15\ K \cdot (-5{,}3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}) = -800{,}9\ kJ\ mol^{-1}$

Metanui: $\Delta H^0 = -802{,}5\ kJ\ mol^{-1}$ $\Delta S^0 = -5{,}3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ $\Delta G^0 = -800{,}9\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta H^0 = [6 \cdot (-241{,}8) - 4 \cdot 393{,}5 - 2 \cdot (-84{,}0)]\ kJ\ mol^{-1} = -2856{,}8\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta S^0 = [6 \cdot 188{,}8 + 4 \cdot x\ 213{,}8 - 2 \cdot\cdot\ 229{,}2 - 7 \cdot\cdot\ 205{,}2]\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} = +93{,}2\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$\Delta G^0 = -2856{,}8\ kJ\ mol^{-1} - 298{,}15\ K \cdot (93{,}2\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}) = -2884{,}6\ kJ\ mol^{-1}$

Etanui: $\Delta H^0 = -2856{,}8$ kJ mol-1 $\Delta S^0 = +93{,}2$ J mol-1 K-1 $\Delta G^0 = -2884{,}6\ kJ\ mol^{-1}$.

2)

a) Metano ir etano kiekis 1 m^3 gamtinėse dujose: $m = \rho \cdot V = 0{,}740\ g\ l^{-1} \cdot 1000\ l = 740\ g$

Mav = $\sum()()ixiMi$ = $0{,}0024 \cdot 44{,}01\ g\ mol^{-1} + 0{,}0134 \cdot 28{,}02\ g\ mol^{-1} + 0{,}9732 \cdot 16{,}05\ g\ mol^{-1} + 0{,}011\ 30{,}08\ g\ mol^{-1} = 16{,}43\ g\ mol^{-1}$

n(suma) = m (Mav)$^{-1}$ = $740\ g \cdot (16{,}43\ g/mol)^{-1} = 45{,}04$ mol

$n(i) = x(i) \cdot n$(suma)

$n(CH_4) = x(CH_4) \cdot n$(suma) $= 0{,}9732 \cdot\cdot 45{,}04$ mol $= 43{,}83$ mol

$n(C_2H_6) = x(C_2H_6) \cdot n$(suma) $= 0{,}0110\ 45{,}04$ mol $= 0{,}495$ mol

b) $E_{šiluminė.}(H_2O(g)) = = 43{,}83\ mol \cdot (-802{,}5\ kJ\ mol^{-1}) + 0{,}495\ mol \cdot 0{,}5 \cdot (-2856{,}8\ kJ\ mol^{-1})$

$= -35881\ kJ$

$E_{šiluminė.}(H_2O(g)) = -35881\ kJ$

Skirtumas: $E(H_2O(g)) = 9.981\ kWh\ m^{-3} \cdot 1\ m^3 \cdot 3600\ kJ\ (kWh)^{-1} = 35932\ kJ$

nuokrypis $\Delta E = (E_{šiluminė.}(H_2O(g)) - E_{PUC}(H_2O(g)) \cdot 100\% \cdot [E_{šiluminė.}(H_2O(g))]^{-1}$

$= (35881\ kJ - 35932\ kJ) \cdot 100\% \cdot (35881\ kJ)^{-1} = -0.14\%$

3) Energija vandens šildymui:

Vandens tūris: $V_{vandens} = 22{,}5\ m^3$

$N_{vandens} = V_{vandens}\ \rho_{vandens}\ (M_{vandens})^{-1} = 22{,}5\ m^3 \cdot 10^6\ g\ m^{-3} \cdot (18{,}02\ g\ mol^{-1})^{-1} = 1{,}249 \cdot 10^6\ mol$

$E_{vandens} = n_{vandens} \cdot C_p \cdot \Delta T = 1{,}249 \cdot 10^6\ mol \cdot 75.30\ JK^{-1}\ mol^{-1} \cdot 14\ K = 1316\ MJ$

$E_{vandens} = 1316\ MJ$

Energija oro šildymui:

Namų tūris: $V_{oro} = 15\ m \cdot 8\ m \cdot \cdot 3\ m + 0.5 \cdot \cdot 15\ m \cdot \cdot 8\ m \cdot 2\ m = 480\ m^3$

$n_{oro} = pV \cdot (RT)^{-1} = 1{,}013 \cdot 10^5\ Pa \cdot 480\ m^3 \cdot (8.314\ J\ (K\ mol)^{-1} \cdot 283{,}15\ K)^{-1} = 2{,}065 \cdot 10^4\ mol$

$C_p = 0.21 \cdot 29.4\ J\ (K\ mol)^{-1} + 0.79 \cdot 29{,}1\ J\ (K\ mol)^{-1} = 29{,}16\ J\ (K\ mol)^{-1}$

$E_{oro} = n_{oro} \cdot C_p(air) \cdot \Delta T = 2{,}065 \cdot 10^4\ mol \cdot 29{,}17\ J\ (K\ mol)^{-1} \cdot 20\ K = 12{,}05\ MJ$

4) Energija temperatūros palaikymui:

Aplinkos plotas: $A_{namo} = 3m \cdot 46m + 8m \cdot 2m + ((2m)^2 + (4m)^2)^{1/2} \cdot 2 \cdot 15m = 288{,}16m^2$

Šiluminis laidumas: $\lambda_{wall} = 1\ J\ (s\ K\ m)^{-1}$

Energijos sklidimas pagal temperatūros gradientą (sienos storis d = 0.2 m)

$J = E_{sklid}\ (A \cdot \Delta t)^{-1} = \lambda_{sienos} \cdot \Delta T \cdot d^{-1}$

$E_{sklid} = 288.16\ m^2 \cdot (12 \cdot 60 \cdot 60\ s) \cdot 1\ J\ (s\ K\ m)^{-1} \cdot 25\ K \cdot (0{,}2\ m)^{-1} = 1556\ MJ$

5) Bendra energijos kaina:

Energijos suma: $E_{suma} = E_{vandens} + E_{oro} + E_{sklid} = 1316\ MJ + 12\ MJ + 1556\ MJ = 2884\ MJ$

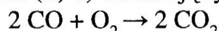
2884 MJ atitinka 2.884·106 kJ · (3600 s h-1 · 9.981 kJ s-1 m-3 · 0.9)-1 = 89.18 m^3, o tai yra dujų tūris.

89.18 m^3 (1) 2884 MJ atitinka tokią kainą: 0,40 € m^{-3} · 89.18 m^3 = 35,67 € įrangos nuomai:

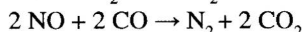
150,00 € už dujinį šildymą = 185,67 € (0.5) 2884 MJ tai atitinka 2,884·106 kJ · 0,137 € · (3600 s h^{-1}·1 kJ s^{-1} h) $^{-1}$ = 109,75 € už įrangos nuomą: 100,00 €

Suma už elektrinį šildymą = 209,75 €

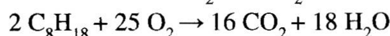
209(*T*) 1) Reakcijų lygtys:



$2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2$



$2\,NO + 2\,CO \rightarrow N_2 + 2\,CO_2$



$2\,C_8H_{18} + 25\,O_2 \rightarrow 16\,CO_2 + 18\,H_2O$

2) taip, taip, ne

3) a) Paviršiaus apimtis: 36,5 %

b) 0,21 kPa

c) Esant žemam slėgiui lygtis yra pirmojo laipsnio, o aukštam-nulinio.

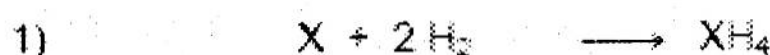
d) Dujų tūris: 0,53 ml, sandauga: 1,7□10^{-3} Pa^{-1} ml

4) Lygtis:

$$r = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{K_{CO} \cdot p_{CO} \cdot \left(K_{O_2} \cdot p_{O_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{O_2} \cdot p_{O_2}\right)^{\frac{3}{2}}}.$$

210(T).

1) Atominė masė M(X), elementas, struktūra:



1) $X + 2\,H_2 \longrightarrow XH_4$



2) $2\,X + 3\,H_2 \longrightarrow X_2H_6$

I) $5.0\ g = [n_1(X) + n_2(X)] \cdot M(X)$

II) $5.628\ g = n_1(XH_4) \cdot [M(X) + 4 \cdot 1.01\ g\ mol^{-1}] + n_2(X_2H_6) \cdot [2M(X) + 6 \cdot 1.01\ g\ mol^{-1}]$

III) $n_1(XH_4) = 2n_2(X_2H_6)$

III,I) → I') $2n_1(X) \cdot M(X) = 5.0\ g$

III,II) → II') $n_1(X) \cdot [2M(X) + 7.07\ g\ mol^{-1}] = 5.628\ g$

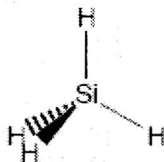
I',II') → VI) $(5.0\ g) \cdot [2M(X)]^{-1} = (5.628\ g) \cdot [2M(X) + 7.07\ g\ mol^{-1}]^{-1}$

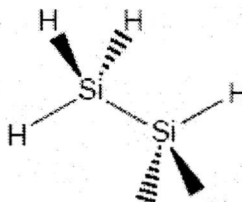
$M(X) = 3.535\ g\ mol^{-1} \cdot (5.628\ g)^{-1} \cdot [(5.0\ g)^{-1} - (5.628\ g)^{-1}]^{-1}$

$M(X) = 28.14\ g\ mol^{-1}$

Elementas: Si

Struktūros:





2) Y atominė masė ir Argirodito empirinė formulė:



I) $10\ g = n(Ag_aY_bS_{0.5\cdot a+2b}) \cdot [a\cdot 107.87\ g\ mol^{-1} + b\cdot M(Y) + (0.5\cdot a + 2\cdot b)\cdot 32.07\ g\ mol^{-1}]$

II) $n(H_2) = \dfrac{p\cdot V(H_2)}{RT}$ $\qquad n(H_2) = \dfrac{100kPa\cdot 0.295\cdot 10^{-3}m^3}{8.314JK^{-1}mol^{-1}\cdot 400K}$

$n(H_2) = 8.871\cdot 10^{-3}\ mol$ $\qquad n(Ag_aY_bS_{0.5a+2b}) = b^{-1}\cdot 8.871\cdot 10^{-3}\ mol$

III) $11.88 = \dfrac{a\cdot 107.87gmol^{-1}}{b\cdot M(Y)}$ $\qquad a\cdot 107.87\ gmol^{-1} = 11.88\cdot b\cdot M(Y)$

II,I) →II') $b\cdot 10\ g\cdot(8.871\cdot 10^{-3}\ mol)^{-1} = a\cdot 107.87\ g\ mol^{-1} + b\cdot M(Y) + (0.5\cdot a + 2b)\cdot 32.07\ g\ mol^{-1}$

$b\cdot 1127\ g\ mol^{-1} = a\cdot 107.87\ g\ mol^{-1} + b\cdot M(Y) + (0.5\cdot a + 2b)\cdot 32.07\ g\ mol^{-1}$

III,II')→IV) $b\cdot 1127\ g\ mol^{-1} = 11.88\cdot b\cdot M(Y) + b\cdot M(Y) + (0.5\cdot a + 2b)\cdot 32.07\ g\ mol^{-1}$

$b\cdot 1127\ g\ mol^{-1} = 11.88\cdot b\cdot M(Y) + b\cdot M(Y) + (0.5\cdot \dfrac{11.88\cdot b\cdot M(Y)}{107.87gmol^{-1}} + 2b)\cdot 32.07\ g\ mo$

$M(Y) = 72.57\ g\ mol^{-1}$

Y-tai germanis,

Argirodito formulė: Ag_8GeS_6

3) Jėgos konstantos:

C-H k= 491.94 Nm^{-1}

Z-H k= 505.18 Nm^{-1}

Atominė masė ir cheminis simbolis junginio Z:

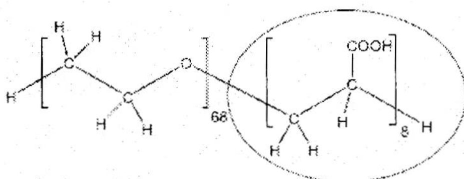
$$\frac{3M(Z)\cdot M(H)}{3M(Z)+4M(H)} = \frac{k(Z-H)\cdot N_A}{[2\pi\cdot c\cdot \tilde{\nu}(Z-H)]^2}$$

$$M(Z) = \frac{4}{3}\left(\frac{[2\pi\cdot c\cdot \tilde{\nu}(Z-H)]^2}{k(Z-H)\cdot N_A} - \frac{1}{M(H)}\right)^{-1}$$

$$M(Z) = \frac{4}{3}\left(\frac{[2\pi\cdot 3\cdot 10^{10}\cdot 2938.45]^2}{505180\cdot 6.022\cdot 10^{23}} - \frac{1}{1.01}\right)^{-1} g\ mol^{-1}$$

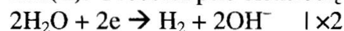
M = 72.68 g mol^{-1}
Cheminis simbolis: Ge

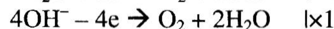
211(T).
1) pH=11.2
2) Nuosėdas sudarys tik $CaCO_3$, o $Ca(OH)_2$ ne
3)

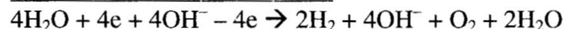


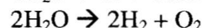
4) m(polimero)=2g
5) ρ($CaCO_3$ modifikacijos) = 2,54 g/ml, tai Vateritas

212(L). Procesai prie elektrodų (katodo ir anodo)


$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | ×2


$4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$ |×1


$4H_2O + 4e + 4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2 + 4OH^- + O_2 + 2H_2O$


$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

Vyksta tik vandens elektrolizė.

Pagal katodinio proceso lygtį ($2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$) 1 mol H_2 išskirti reikia 2 mol elektronų.


1 mol H_2 — 2 mol e^-


0,75 mol H_2 — x mol e^-

x= 1,5 mol e^-
1,5 mol elektronų krūvis = 1,5 mol × 96500 C/mol = 144750 C
Q = I ×t
t = Q/I = 144750 C/1,5 A = 96500 s = 1608 min = 26,8 valandos

Jeigu išsiskyrė 0,75 mol H_2, tai suskilo 0,75 mol H_2O. Jo masė 0,75 mol × 18 g/mol = 13,5 g. Tirpalo masė baigus elektrolizuoti 150 g – 13,5 = 136,5 g.

NaOH buvo 150 g × 0,05 = 7,5 g. Tirpale po elektrolizės NaOH procentinė koncentracija: 7,5 g × 100%/136,5 g = 5,5 %

213(L). 1) KNO_3 tirpumas 40°C temperatūroje – 65 g/100 g H_2O

Papildomai reikės ištirpinti 15 g.

2) 100 g H_2O + 65 g KNO_3 → 165 g tirpalo

65/165 = 0,4 = 40%

3) 680 g H_2O tenka 376 g NH_4Cl

100 g - x

x= 55 g/100 g H_2O

Toks amonio chlorido tirpumas yra 60 °C temperatūroje, vadinasi, reikės ataušinti iki 60 °C.

10 °C temperatūroje tirpumas yra 32 g/100 g vandens.

100 g vandens ištirpsta 32 g amonio chlorido

680 g x

x= 218 g. (tiek lieka ištirpę)

Išsikristalins 376 – 218 = 158 g

4) Tirpinant kristalohidratą kartu keičiasi ir vandens masė (prisideda kristalizacinis vanduo). Grafike duotas bevandenės medžiagos tirpumas.

Sakykime, kad 100 g vandens galima ištirpinti x mol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

$Mr(CuSO_4) = 160$

$Mr(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 250$

$CuSO_4$ masė bus 160x vandens masė 100 + 5·18·x.

40 °C temp. $CuSO_4$ tirpumas yra 29 g

100 g H_2O ištirpsta 29 g $CuSO_4$

100+90x ištirpsta 160x

$$\frac{100}{100+90x} = \frac{29}{160x}$$ Išsprendus x=0,2166 mol

Kristalohidrato tirpumas 0,2166 mol × 250 g/mol = 54,14 = 54 g

5) 30 °C temperatūroje $CuSO_4$ tirpumas 24 g/100 g H_2O, o sočiojo tirpalo koncentracija yra:

24 g×100%/124 = 19,35%

Jeigu 150 g ištirptų 55 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, koncentracija būtų:

150 g +55 = 205 g tirpalo

55 g×160/250 = 35,2 g bevandenio $CuSO_4$

35,2×100%/205 = 17% <19,35%

Išvada – pakaks.

214(L). 1) Šiluma sunaudojama.

2) 15 g/ 100 g/mol = 0,15 mol

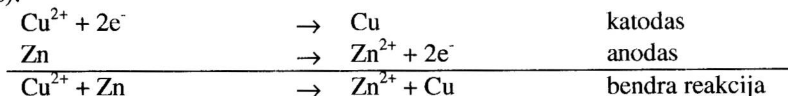
Q = 0,15 mol × 178,1 kJ/mol = 26,7 kJ

3) Iš (4) lygtį galima sukombinuoti iš pirmųjų trijų. Visas tris lygtis reikia "apsukti" (padauginti iš –1) ir sudėti. Vadinasi, visas entalpijas reikia irgi padauginti iš –1 ir sudėti.

$\Delta H = -1\times178{,}1 + (-1\times(-64{,}8)) + (-1\times11{,}7) = -125$ kJ

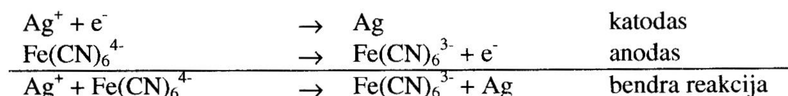
215(L).

1) a) Kadangi $Cu^{2+}|Cu$ standartinis potencialas yra teigiamesnis už $Zn^{2+}|Zn$ arba kitaip tariant remiantis metalų įtampos eile Cu yra mažiau aktyvesnis metalas už Zn, Cu elektrodo paviršiuje vyks redukcija (Cu elektrodas bus galvaninio elemento katodas), o Zn elektrodo paviršiuje vyks oksidacija (Zn elektrodas - anodas):



$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow$	Cu	katodas
Zn	$\rightarrow$	$Zn^{2+} + 2e^-$	anodas
$Cu^{2+} + Zn$	$\rightarrow$	$Zn^{2+} + Cu$	bendra reakcija

b) Kadangi $Ag^+|Ag$ standartinis potencialas yra teigiamesnis už $Fe(CN)_6^{3-}$ $|Fe(CN)_6^{4-}$, Ag elektrodo paviršiuje vyks redukcija (Ag elektrodas bus galvaninio elemento katodas), o Pt elektrodo paviršiuje vyks oksidacija (Pt elektrodas - anodas). Kadangi Pt yra inertiškas elektrodas, jo paviršiuje vyks $Fe(CN)_6^{4-}$ oksidacija:



$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow$	Ag	katodas
$Fe(CN)_6^{4-}$	$\rightarrow$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	anodas
$Ag^+ + Fe(CN)_6^{4-}$	$\rightarrow$	$Fe(CN)_6^{3-} + Ag$	bendra reakcija

2) galvaninio elemento potencialas yra potencialų skirtumas tarp dviejų elektrodų $E^o = E^o$ (katodo) – E^o (anodo), tada:

a) $E^o = 0{,}340\ V - (-\ 0{,}763)\ V = 1{,}103\ V$

b) $E^o = 0{,}800\ V - 0{,}337\ V = 0{,}463\ V$

Galvaninio elemento (a) potencialas yra didesnis.

3) Per galvaninį elementą (b) pratekėjęs elektros krūvis Q yra proporcingas elektros srovei I, bei laikui t:

$Q = I \times t = 0{,}500\ A \times 7200\ s = 3600\ C$;

Padalinus šį krūvį iš Faradėjaus konstantos F = 96500 C/mol gauname elektrocheminėje reakcijoje dalyvavusių elektronų skaičių:

$$n = \frac{Q}{F} = \frac{3600\ C}{96500\ C/mol} = 0{,}037\ mol$$

Kadangi (b) galvaninio elemento katodo paviršiuje vyko Ag^+ redukcija iki Ag, tuomet šis elektrodas pasunkėjo nase Δm, kuri proporcinga per elektrodą pratekėjusiam elektronų skaičiui:

$\Delta m = n \times M(Ag) = 0{,}037\ mol \times 107{,}9\ g/mol = 4{,}025\ g$

Anodo masė nepasikeitė, kadangi anodas buvo pagamintas is Pt.

4) Galvaninio elemento (B) potencialas pasikeis, kadangi pasikeis reakcijoje dalyvaujančių medžiagų koncentracijos;

Elektrocheminės reakcijos metu redukavosi 0,037 mol Ag^+, tuomet sidabro jonų koncentacija tirpale sumažėjo iki:

$$[Ag^+] = 1{,}0\ \frac{mol}{L} - \frac{0{,}037\ mol}{0{,}500\ L} = 0{,}925\frac{mol}{L}$$

Anodo paviršiuje vyko $Fe(CN)_6^{4-}$ oksidacija iki $Fe(CN)_6^{3-}$, kurių koncentracijų pokyčiai turi būti proporcingi Ag^+ koncentracijos pokyčiui, t.y. $Fe(CN)_6^{4-}$ koncentracija sumažėjo iki:

$$[Fe(CN)_6^{4-}] = 1{,}0\ \frac{mol}{L} - \frac{0{,}037\ mol}{0{,}500\ L} = 0{,}925\frac{mol}{L}$$

$Fe(CN)_6^{3-}$ koncentracija padidėjo iki:

$$[Fe(CN)_6^{3-}] = 1{,}0\ \frac{mol}{L} + \frac{0{,}037\ mol}{0{,}500\ L} = 1{,}07\frac{mol}{L}$$

Tuomet elektrodo potencialas suskaičiuojamas taikant Nernsto lygtį:

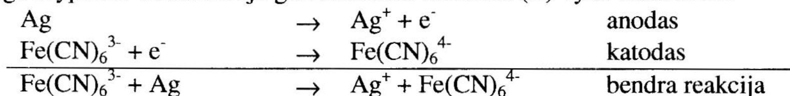
$$E = E^o - \frac{R\times T}{z\times F}\ln\frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]\times[Ag^+]}$$

kur $R = 8{,}31\frac{J}{mol\times K}$ idealiųjų dujų būvio konstanta, T = 273 + 25 = 298 K temperatūra ir z = 1 mol elekronų kiekis tenkantis reakcijoje dalyvaujančių medžiagų 1 moliui. Tada:

$$E = 0{,}463\ V - \frac{8{,}31\ {}^{J}\!/_{mol\times K}\times 298\ K}{1\ mol\times 96500\ {}^{C}\!/_{mol}}\ln\frac{1{,}07\ {}^{mol}\!/_{L}}{0{,}925\ {}^{mol}\!/_{L}\times 0{,}925\ {}^{mol}\!/_{L}} =$$

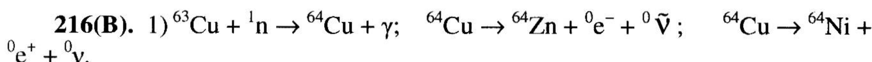
$$= 0{,}463\ V - 0{,}026\ V\ \ln 1{,}249 = 0{,}463\ V - 0{,}006\ V = 0{,}457\ V$$

5) Galvaninio elemento (A) potencialas yra didesnis už (B), tai reiškia, kad šis elementas yra “stipresnis” už (B), kitaip tariant jame bus sukuriama didesnė elektrovaros jėga nei (B), ir ji “privers” galvaninio elemento (B) reakcijas vykti priešinga kryptimi. Tokiu atveju galvaniniame elemente (B) vyks elektrolizė:



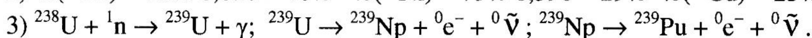
Ag	$\rightarrow$	$Ag^+ + e^-$	anodas
$Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	$\rightarrow$	$Fe(CN)_6^{4-}$	katodas
$Fe(CN)_6^{3-} + Ag$	$\rightarrow$	$Ag^+ + Fe(CN)_6^{4-}$	bendra reakcija

Galvaniniame elemente (A) vyks tokios pačios reakcijos kaip ir aprašyta variante (1).



216(B). 1) $^{63}Cu + {}^{1}n \rightarrow {}^{64}Cu + \gamma$; $^{64}Cu \rightarrow {}^{64}Zn + {}^{0}e^- + {}^{0}\tilde{\nu}$; $^{64}Cu \rightarrow {}^{64}Ni + {}^{0}e^+ + {}^{0}\nu$.

Per 25.400 h ($2T_{1/2}$) lieka 25% of ^{64}Cu atomų.



2) %(^{64}Zn) = 75%·0,610 = 46% %(^{64}Ni) = 75%·0,390 = 29% %(^{64}Cu) = 25%

3) $^{238}U + {}^{1}n \rightarrow {}^{239}U + \gamma$; $^{239}U \rightarrow {}^{239}Np + {}^{0}e^- + {}^{0}\tilde{\nu}$; $^{239}Np \rightarrow {}^{239}Pu + {}^{0}e^- + {}^{0}\tilde{\nu}$.

4) $k_1 = \ln 2/23{,}5 = 0.0295\ \text{min}^{-1} = 0{,}000492\ \text{s}^{-1}$

$k_2 = \ln 2/2{,}355 = 0{,}294\ \text{d}^{-1} = 0{,}0123\ \text{h}^{-1} = 0{,}000204\ \text{min}^{-1} = 0{,}00000341\ \text{s}^{-1}$

jeigu $dN\left({}^{239}\text{Np}\right)/dt = 0$, tai $k_1 e^{-k_1 t_{max}} = k_2 e^{-k_2 t_{max}}$, ir tada

$$\frac{e^{-k_2 t_{max}}}{e^{-k_1 t_{max}}} = e^{k_1 - k_2 t_{max}} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow t_{max} = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{k_1 - k_2},$$

$$t_{max} = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{k_1 - k_2} = \frac{\ln\left(\frac{0.0295}{0.000204}\right)}{0.0295 - 0.000204} = 170\ \text{min}$$

5) a) $\%({}^{239}\text{U}) = 100\% \cdot e^{-0{,}0295 \cdot 170} = 0{,}67\%$

b) $\%({}^{239}\text{Np}) = 100\% \cdot 0{,}0295/(0{,}000204 - 0{,}0295) \cdot \{e^{-0{,}0295\cdot 170} - e^{-0{,}000204\cdot 170}\}$ $= 96{,}60\%$

c) $\%({}^{239}\text{Pu}) = 100\% - 96{,}60\% - 0{,}67\% = 2{,}73\%$

217(B). $$n = \frac{10.00\ \text{dm}^3 \cdot 0.9987\ \text{g/dm}^3}{18.02\ \text{g/mol}} = 554.2\ \text{mol}$$

1)

$$w = -p(V_2 - V_1) = -pV_1\left(\frac{d_1}{d_2} - 1\right) = -1.000\cdot 10^5\ \text{Pa} \cdot 10.00\ \text{dm}^3 \cdot \frac{1\ \text{m}^3}{1000\ \text{dm}^3} \cdot \left(\frac{0.9987}{0.917} - 1\right) = -89.1\ \text{J}$$

2)

$$\frac{1}{T_2} = \frac{R}{\Delta H}\ln\frac{p_1}{p_2} + \frac{1}{T_1} = \frac{8.3145}{40655}\ln\frac{1.01325}{0.900} + \frac{1}{273.15} = 0.0027041\ \text{K}^{-1},$$

$$T_2 = 369.81\ \text{K}.$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{554.2\ \text{mol} \cdot 8.3145\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 369.81\ \text{K}}{0.900 \cdot 10^5\ \text{Pa}} = 18.93\ \text{m}^3 \approx 18.9\ \text{m}^3 \cdot$$

$$w = -p(V_2 - V_1) \approx -pV_2 = -nRT = -554.2\ \text{mol} \cdot 8.3145\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 369.81\ \text{K} = -1.704 \cdot 10^6\ \text{J}$$

.

3) $$T_3 = T_2\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(\chi - 1)} = 369.81\ \text{K} \cdot \left(\frac{18.93}{10.00}\right)^{(1.329-1)} = 456.21\ \text{K} \cdot$$

$$w = \frac{nR(T_3 - T_2)}{\chi - 1} = \frac{554.2\ \text{mol} \cdot 8.3145\ \text{J/(K}\cdot\text{mol)} \cdot (456.21\ \text{K} - 369.81\ \text{K})}{1.329 - 1} = 1.21 \cdot 10^6\ \text{J}$$

.

$$w = -nRT_3 \ln\frac{V_4}{V_3} = 554.2\ \text{mol} \cdot 8.3145\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 456.21\ \text{K} \cdot \ln\left(\frac{5.00}{10.00}\right) = 1.457 \cdot 10^6\ \text{J}$$

	Temperatūra T,	Tūris V, m^3	Termodinaminio plėtimosi

	K		darbas w, J
1. etapas	*273.16*	*0.01000*	**–89,1**
2. etapas	**369.81**	**18.9**	**$-1{,}704\cdot10^{6}$**
3. etapas	**456.21**	*10.00*	**$1{,}21\cdot10^{6}$**
4. etapas	*456.21*	*5.00*	**$1{,}457\cdot10^{6}$**

218(T). 1)

$$-\frac{d[O_3]}{dt}=k_1[O_3]-k_{-1}[O][O_2]+k_2[O_3][O]$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt}=-k_1[O_3]+k_{-1}[O][O_2]-2k_2[O_3][O]$$

$$-\frac{d[O]}{dt}=-k_1[O_3]+k_{-1}[O][O_2]+k_2[O_3][O]$$

2)

$$K=\frac{[O][O_2]}{[O_3]}=\frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$[O]=\frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt}=k_2[O_3][O]=\frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}$$

3)

$$-\frac{d[O]}{dt}=0$$

$$-k_1[O_3]+k_{-1}[O][O_2]+k_2[O_3][O]=0$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt}=2k_2[O_3][O]=\frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]+k_2[O_3]}$$

4)

$ClO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow Cl_{(g)} + 2O_{2(g)}$

5)

$k=A\exp(-E_a/RT)$,

exp[(14.0-2.1)x1000/(8.314x298)]=122.

219(T).

1) 1

2) 0 kJ/mol

3) $f_U = \dfrac{C_U^{eq}}{C_N^{eq} + C_U^{eq}} = \dfrac{C_U^{eq} / C_N^{eq}}{1 + C_U^{eq} / C_N^{eq}} = \dfrac{K}{1+K}$

4) (c)

5) (d)

6) $K = k_f / k_b$

7) $dC_u / dt = k_r C_N - k_b C_U = k_r (C - C_U) = k_r C - k_r C_U - k_b C_U =$
$= k_r C - (k_r + k_b) C_U$ (1)

$K = k_f / k_b = (C_U)_{eq} /(C_N)_{eq}$

$1 / K = k_b / k_f = (C_N)_{eq} /(C_U)_{eq}$

$\Rightarrow k_b / k_f + 1 = (C_N)_{eq} /(C_U)_{eq} + 1$

$\Rightarrow (k_b + k_f) / k_f = [(C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}] /(C_U)_{eq}$

$\Rightarrow (k_b + k_f) / k_f = C /(C_U)_{eq}$

$C = [(k_b + k_f)(C_U)_{eq}] / k_f$ (2)

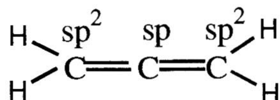
$k_f \{[(k_b + k_f)(C_U)_{eq}] / k_f\} - (k_f + k_b) C_U$

$\Rightarrow [(k_b + k_f)(C_U)_{eq}] - (k_f + k_b) C_U$

$\Rightarrow -(k_f + k_b)[C_U - (C_U)_{eq}]$

Organinės chemijos užduočių sprendimai

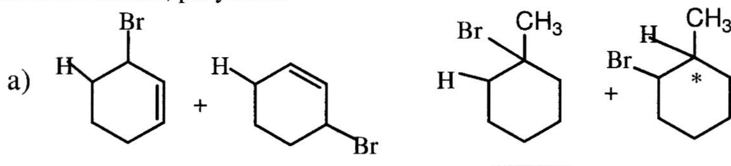
220(L). Molekulės pilna struktūrinė formulė, nurodant C atomų hibridizacija:



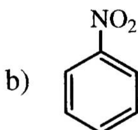
Molekulė yra tiesinė, kraštiniai atomai susijungę su centriniu vienu σ-ryšiu ir vienu π-ryšiu.

221(L). Reaguojant **2** su HBr susidaro pabrauktasis junginys pagal Markovnikovo taisyklę. Gali susidaryti ir nedidelis kiekis kito izomero, kuriame yra chiralinis atomas, pažymėtas •

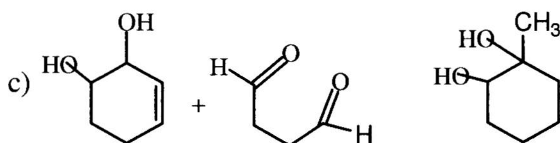
a)



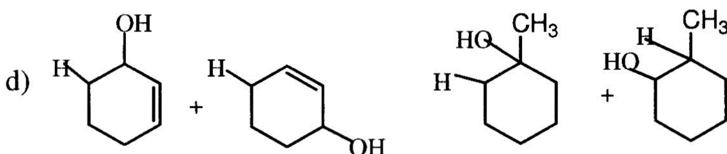
b)



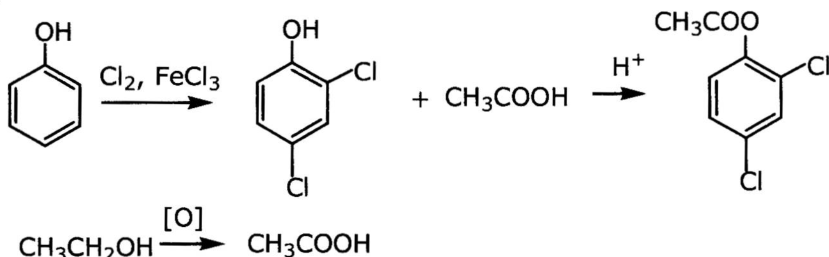
c)



d)



222(L). Galimi šeši izomeriniai dichlorfenoliai. 2,4-dichlorfenoksietanoatą galima susintezuoti tokiu keliu:



Chlorfenolius galima sudeginti labai aukštoje temperatūroje (> 2000°C) arba suredukuoti elektrochemiškai.

223(L). Pažymėkime esterius A ir B. Tuomet n(NaOH)= n (A+B) = (112 x 1,25 x 8)/ (100 x 40) = 0,28 mol

22,4 g esterių mišinio yra 0,28 mol A ir B

12,6 g esterių mišinio yra x mol A ir B, iš čia x= 0,01575 mol.

Veikiant Br_2 tirpalu praskiestame KOH vyksta bromoforminė reakcija, susidaro bromoformas $CHBr_3$ – sunkus gelsvas skystis: $CHBr_3$? 3 Br 240 100/253= 94,86 %.

Kadangi bromofromas atitinka užduoties sąlygą, tai n($CHBr_3$) = 56,96/253=0,225 mol.

Kadangi A ir B yra monokarboksirūgščių esteriai, tai galima užrašyti:

A – R^1COOR^2, B – R^3COOR^4. Po redukcijos ir hidrolizės susidarė tokie alkoholiai: R^1CH_2OH, R^2OH, R^3CH_2OH ir R^4OH. Bromoforminėje reakcijoje galėjo reaguoti vienas ar keli alkoholiai, kurios metu iš 1 mol alkoholio susidaro 1mol $CHBr_3$. Panagrinėkim kelis atvejus:

1) Jei reagavo tik vienas alkoholis, tai n(alkoholio)=n(esterio)= n($CHBr_3$) = 0,225 > 0,1575 ? netinka;

2) Jei reagavo du iš keturių alkoholių,

I. tai vienas gali būti iš esterio A, kitas - iš B, tada kai n(abiejų alkoholių)=n(abiejų esterių)= n($CHBr_3$) = 0,225 > 0,1575 – taip pat netinka;

II. kai abu alkoholiai gali susidaryti iš vieno esterio, pvz., A, tada n(alkoholių)=2n(esterio A)= n($CHBr_3$) = 0,225/2= 0,1125 mol, iš kur n(B)=0,1575-0,1125=0,045 mol

4) Jei reagavo trys iš keturių alkoholių (du iš A ir vienas iš B), tada n(A) = x mol, n(B)=y mol ir sudarome lygč*d)* ių sistemą: x + y = 0,1575

2x + y = 0,025, iš kur x=0,0675 (A) mol, y=0,09 (B) mol;

5) Jei reagavo visi keturi alkoholiai, tuomet n(A) = x mol, n(B) = y mol, ir gaunama lygčių sistema

x + y = 0,1575

2x + 2y = 0,025, iš kur x=0,1575-y, 2(0,1575-y)+2y=0,225, 0=-0,09, t.y. sistema neturi sprendinio, ir šis variantas netinka.

Tuo būdu, galimi du kiekybinės sudėties variantai *bII* ir *c*, todėl šio uždavinio atsakymas yra nevienareikšmis, tačiau nebūtinai kiekvieną sudėtį atitinka realus esterių mišinys. Abiem kiekybinių sudėčių atvejais bent vienas iš bromoforminėje reakcijoje dalyvavusių alkoholių yra kilęs iš esterio rūgšties, t.y. pirminis. Vienintelis pirminis alkoholis, galintis dalyvauti bromoforminėje reakcijoje yra etanolis C_2H_5OH. Kadangi po reakcijos tirpale buvo tik vienas junginys, tai etanolis yra vienintelis bromoforminėje reakcijoje dalyvavęs alkoholis (iš skirtingų alkoholių po bromoforminės reakcijos susidaro skirtingos rūgštys).

bII atveju susidarė 2 mol etanolio, *c* atveju – 3 mol.

Panagrinėkime bII atveju galimą kiekybinę mišinio sudėtį. 2 mol etanolio susidarė iš esterio A, tai esterių struktūros A – $CH_3COOCH_2CH_3$ (0,1125 mol, M = 88).

B - R^3COOR^4 (0,045 mol, M= (44+x).

Galima sudaryti lygtį: (0,1125 x 88) + (0,045 x (44+x) = 12,6, iš čia x = 16, ir tinka H ir CH_3, taigi vienintelė galima esterio struktūra yra $HCOOCH_3$.

Atveju *c* susidarė trys mol etanolio, 2 mol iš esterio A ir 1 mol iš B, todėl galimos tokios esterių struktūros A – $CH_3COOC_2H_5$ (0,0675 mol, M = 88),

B – $RCOOCH_2CH_3$ (0,09 mol, M =73+x) arba CH_3COOR (0,09 mol, M=59+x). Galima sudaryti dvi lygtis: (0,0675 x 88) + (0,09 x (73+x)) =12,6; x=1, taigi B – $HCOOCH_2CH_3$.

Kita lygtis: (0,0675 x 88) + (0,09 x (59+x)) =12,6; x = 15, iš čia B – CH_3COOCH_3.

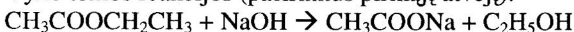
Taigi, sąlygą atitinka trys sprendiniai:

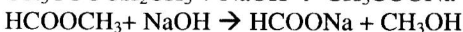
1) A - $CH_3COOCH_2CH_3$, B - $HCOOCH_3$. w% [A]=((0,1125x88)/12,6)x100=78,57%; w%(B)=((0,045x60)/12,6)x 100= 21,43%.

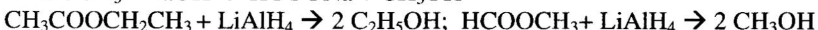
2) A -$CH_3COOCH_2CH_3$, B -$HCOOCH_2CH_3$. w% [A]=((0,0675x88)/12,6)x100=47,14%; w%(B)=52,86%.

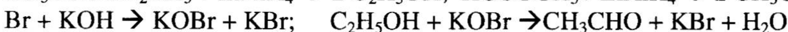
3) A -$CH_3COOCH_2CH_3$, B –CH_3OOCH_3. Mišinio sudėtis tokia pati kaip ir (2) atveju.

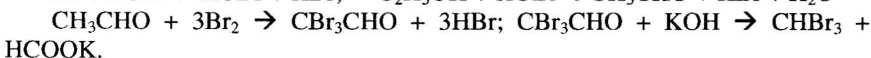
Vyko tokios reakcijos (pasirinkus pirmąjį atvejį):


$CH_3COOCH_2CH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$

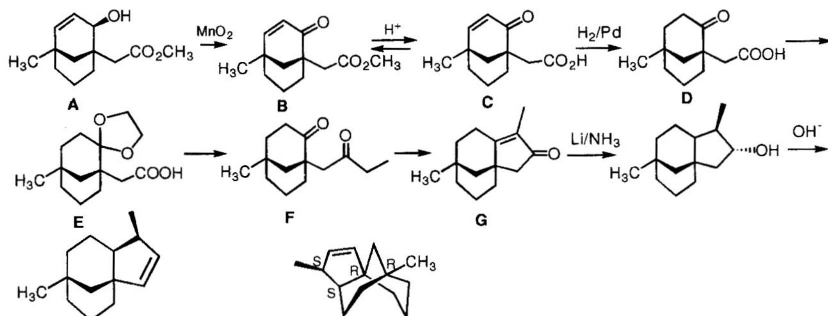

$HCOOCH_3 + NaOH \rightarrow HCOONa + CH_3OH$


$CH_3COOCH_2CH_3 + LiAlH_4 \rightarrow 2\ C_2H_5OH$; $HCOOCH_3 + LiAlH_4 \rightarrow 2\ CH_3OH$


$Br + KOH \rightarrow KOBr + KBr$; $C_2H_5OH + KOBr \rightarrow CH_3CHO + KBr + H_2O$

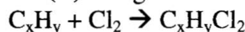

$CH_3CHO + 3Br_2 \rightarrow CBr_3CHO + 3HBr$; $CBr_3CHO + KOH \rightarrow CHBr_3 + HCOOK$.

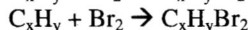
224(L). Vyko tokios reakcijos:



Chiralinių atomų konfigūracija klovene pažymėta raidėmis.

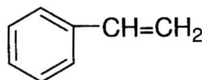
225(L). Angliavandenilio formulė C_xH_y. Vyko reakcijos:


$C_xH_y + Cl_2 \rightarrow C_xH_yCl_2$


$C_xH_y + Br_2 \rightarrow C_xH_yBr_2$

3,5/12x+y+71 = 5,28/12x+y+160; 12x+y= 104, iš čia x=8 ir y=8.

Taigi, angliavandenilio molekulinė formulė C_8H_8, struktūrinė



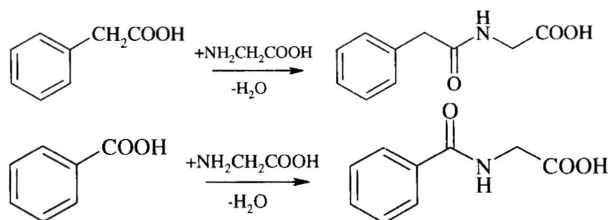
IUPAC pavadinimas - feniletenas.

Angliavandenilio [1]H BMR spektre bus stebimi aromatinio žiedo, CH ir CH_2 grupių trys signalai.

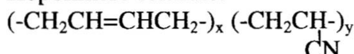
226(L). Fenilacetūro rūgšties empirinė formulė C:H:N:O= 62,18/12: 5,70: 1/7,15/14: 24,87/16=5,182: 5,70: 0,518: 1,554= 10,0:11,0:1,0:3,0 $C_{10}H_{11}NO_3$.

Hipūro rūgšties empirinė formulė C:H:N:O= 60,34/12: 5,03: 1/7,82/14: 24,82/16= 5,028:5,03:0,5586:1,676 = 9,0:9,01:1,0:3,0 $C_9H_9NO_3$.

Šios rūgštys organizme skyla, trumpėjant anglies atomų grandinei nuo karboksigrupės galo po du atomus, t.y. atskylant etano rūgščiai.



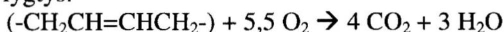
227(L). Kopolimero formulė:



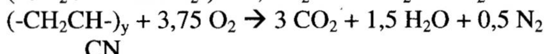
$(\text{-}CH_2CH{=}CHCH_2\text{-})_x\ (\text{-}CH_2CH(CN)\text{-})_y$

$(N_2/O_2)(O_2/CO_2) = N_2/CO_2 = 0{,}1155.$

Degimo lygtys:



$(\text{-}CH_2CH{=}CHCH_2\text{-}) + 5{,}5\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 3\ H_2O$



$(\text{-}CH_2CH(CN)\text{-})_y + 3{,}75\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 1{,}5\ H_2O + 0{,}5\ N_2$

$N_2/CO_2 = 0{,}5\ y/4x\text{-}3y = 0{,}1155.$

$x/y = 0{,}333$, t.y. monomerų grandžių santykis kopolimere x:y=1:3.

228(L). Iš elementinės analizės duomenų apskaičiuojame:

C=0.352 12/44 = 0,096 g

H=0,108 2/18= 0,012

Perskaičiuojame AgCl kiekį pagal pirmojo mėginio deginimą: 0,062•0,362/0,139= 1,72 g.

Cl=1,72 35,5/143,5=0,425.

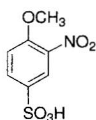
Iš šių rezultatų (0,096+0,096+0,425=0,533) matyti, kad junginyje turi būti deguonies: 0,662-0,425=0,129 g.

Taigi, C:H:O:Cl= 0,096/12: 0,012/1: 129/16:0,425/35,5=2:3:2:3.

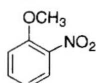
Iš reakcijos su $Cu(OH)_2$ galima pasakyti, kad junginys yra aldehidas.

Empirinė junginio formulė $C_2H_3O_2Cl_3$ (Mr 165,4). Tai trichloretanalio hidratas: $CCl_3CHO\ H_2O$.

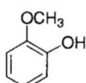
229(B). Junginių **A-I** struktūros yra nurodytos žemiau:



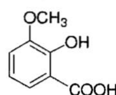
B



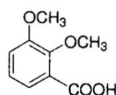
C



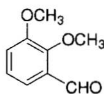
D



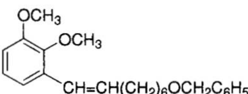
E



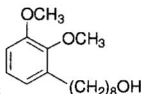
F



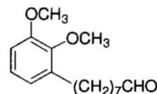
G



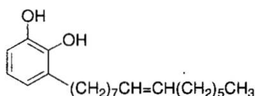
H



I

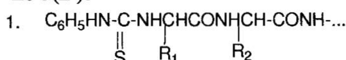


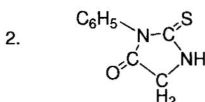
A

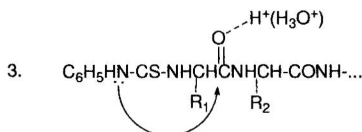


urushiol

230(*B*).







4) Plačiai paplitęs N-galinės aminorūgšties nustatymo metodas – reakcija su 2,4 – dinitrofluorbenzenu švelniai šarminėje terpėje, kurią seka 2,4-dinitrofenilamido hidrolizė. Amidas išskiriamas ir identifikuojamas.

C-galinė amonorūgštis identifikuojama naudojant karboksipeptidazę. Ji atskelia po vieną aminorūgštį nuo peptido C-galo. Identifikavimui būtina aminorūgštis išskirti.

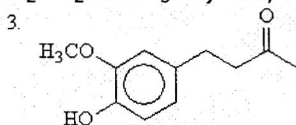
Ilgesnių polipeptidų tyrimas paremtas hidrolitiniais fermentais. Pavyzdžiui, tripsinas kerpa peptidą tik ties lizino ir arginino C-galu. Kiti fermentai – chimotripsinas, pepsinas, termolizinas.

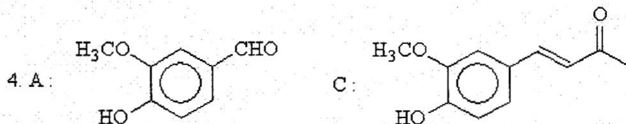
5) Arg-Pro-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg

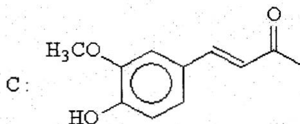
231(*T*).

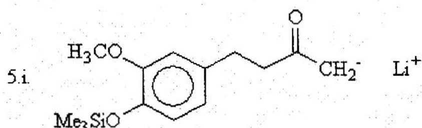
1) Ketonas ir fenolis.

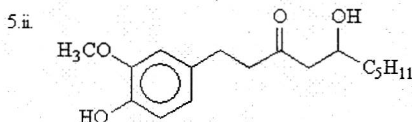
2) a) $CH_2CH_2COCH_3$. b) OH, OCH_3. c) 1,2,4.

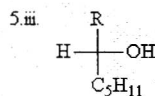


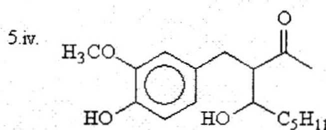


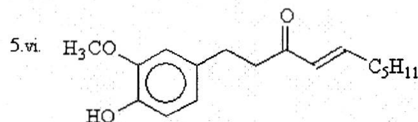




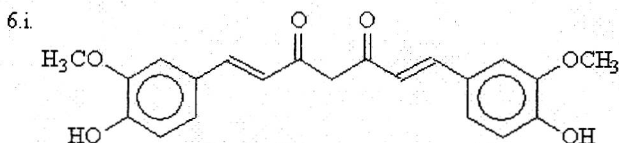
5.ii.


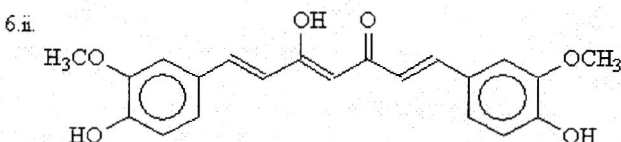
5.iii.


5.iv.


5.vi.


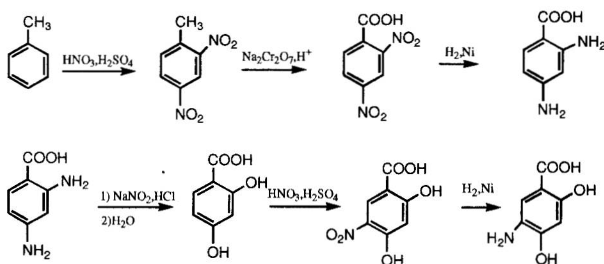
5) e. Enantiomerų mišinys

6.i.


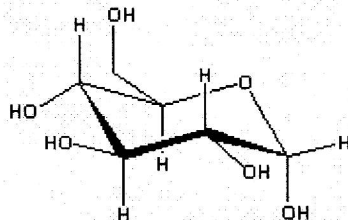
6.ii.


6. c konjugacinę sistemą

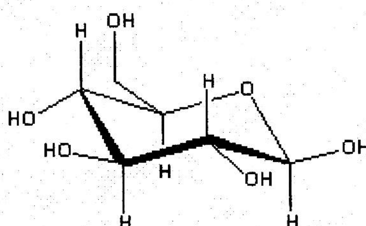
232(*L*).2,4-dihidroksibenzenkarboksirūgšties nitrinimas gali vykti dar į 3-padėtį, tačiau dėl erdvinių trukdymų tokio junginio praktiškai nesusidaro.



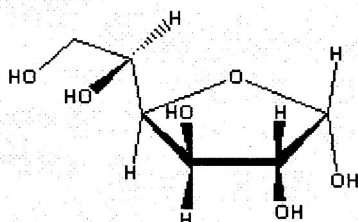
233(L). 1,2)



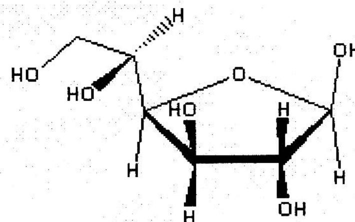
α-D-gliukopiranozė



β-D-gliukopiranozė



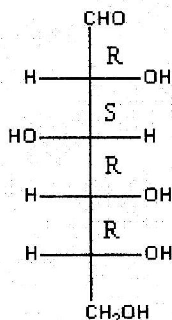
α-D-gliukofuranozė



β-D-gliukofuranozė

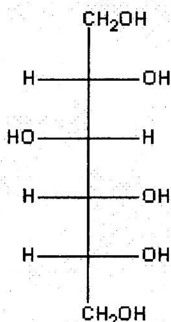
3) Hidroksigrupių buvimą galima įrodyti kompleksinių junginių su vario jonais sudarymo reakcija, o oksogrupės – oksidacijos Felingo reagentu arba sidabro veidrodžio (Tolenso) reakcija.

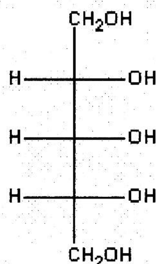
4)



5) α-anomeras virsta β-anomeru, kurio $[\alpha]_D = +19°$, kol nusistovi pusiausvyra.

6)

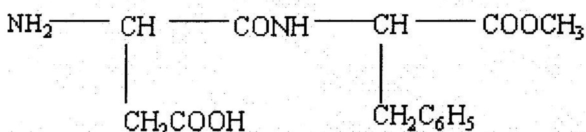




D-sorbitolis chiralinis D-ribitolis achiralinis

7) receptoriaus - ligando komplekso disociacijos konstanta.

8) Aspartamas gali būti priskiriamas peptidams, ir turi mitybinę vertę.



i) monelinu pasaldinta saldi būtų tik šalta arbata, nes esant aukštai temperatūrai monelinas denatūruotų, ir nebegalėtų sąveikauti su receptoriais.

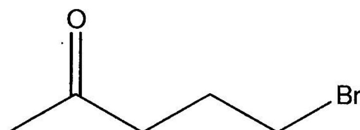
9) Už insulino sekrecijos iniciavimą atsakingi kiti receptoriai.

10) S-S tilteliai.

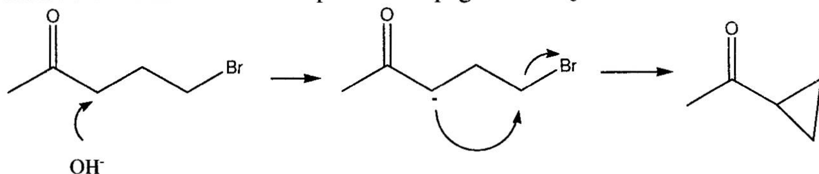
11) Redukuoti S-S tiltelius.

12) Reikėtų dviejų genų, kurių koduojančios dalys 63 ir 90 bazių porų ilgio, tačiau užtenka vieno, nes transliuojamas ilgas polipeptidas, kurį suskaldžius gaunamas insulinas. Sintezės iš amino rūgščių arba genų inžinerijos metodais.

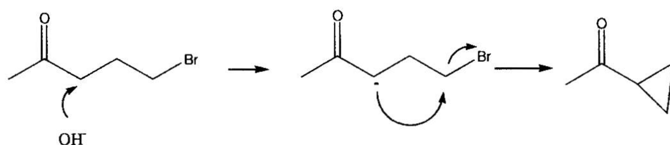
234(L). Pagal tai, kad vyksta jodoforminė reakcija, galima spręsti, jog junginyje A yra metilketono ar metilalkoholio fragmentas. Vadinasi vienas iš heteroatomų yra deguonis. Iš atominių masių santykio randame, kad kitas heteroatomas yra bromas.Pagal jų tarpusavio išsidėstymą ir molinę masę gauname junginį:



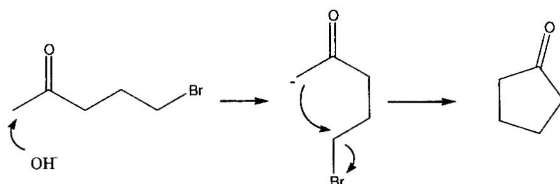
Kadangi junginyje B lieka tik vienas heteroatomas, vadinasi vyko intramolekulinis nukleofilinis pakeitimas pagal schemą:



Nukleofilas šioje reakcijoje yra anglies atomas. Galimi du šios reakcijos variantai:

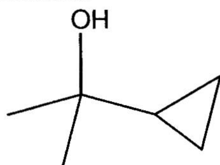


arba

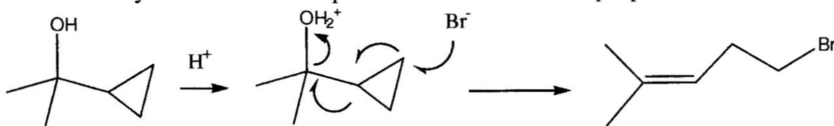


Pagal jodoforminės reakcijos rezultatus antrąjį variantą galima atmesti.

Veikiant gauta ciklopropilmetilketoną magnio organiniu junginiu gaunamas optiškai neaktyvus alkoholis:



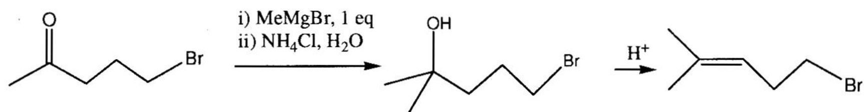
Toliau vyksta nukleofilinis pakeimas atsidarant ciklopropano žiedui:



(galimas mechanizmas ir per tarpinį katijoną)

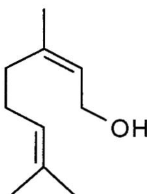
Rūgštis protonizuoja hidroksigrupę ir padaro ją geresne nueinančia grupe.

Studentas manė, kad galima išmesti vieną stadiją ir sutrumpinti sintezę:

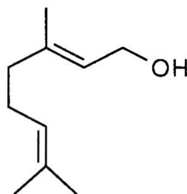


Tačiau pirmoje stadijoje negalima naudoti magnio organinių junginių, kadangi molekulėje yra halogeno funkcinė grupė ir ši reakcija nevyks. Vietoj to susidarys eliminavimo produktai.

235(B). 1)



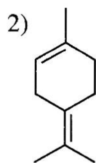
nerolis
(Z)-3,7-dimetilokta-2,6-dien-1-olis



geraniolis
(E)-3,7-dimetilokta-2,6-dien-1-olis

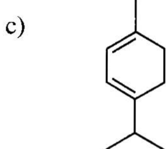
Nerolis yra Z konfigūracijos 2-oje pozicijoje, todėl reaguojantys atomai yra arčiau vienas šalia kito.

2)



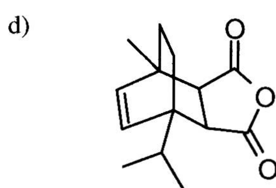
terpinolenas

c)

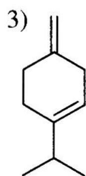


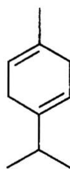
α-terpinenas
1-metil-4-(1-metiletil)cikloheksa-1,3-dienas

d)

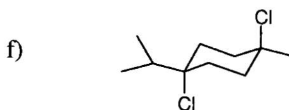


3)

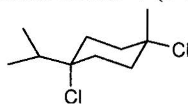




f)

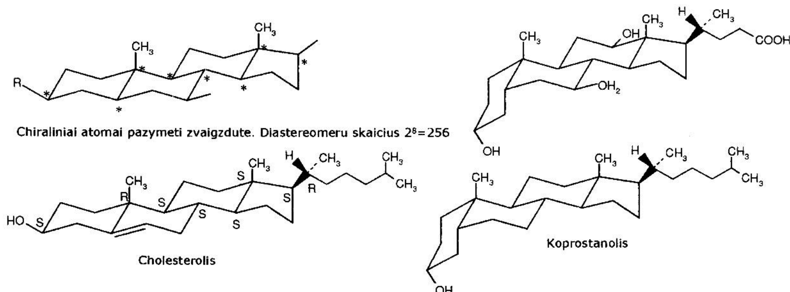


trans-1,4-dichlor-1metil-4-(1-metiletil)cikloheksanas

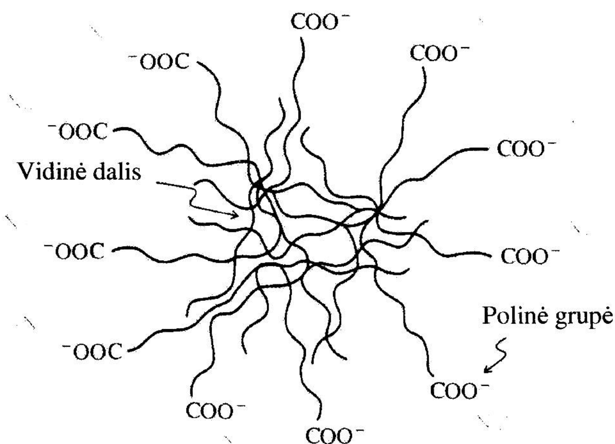


cis-1,4-dichlor-1metil-4-(1-metiletil)cikloheksanas

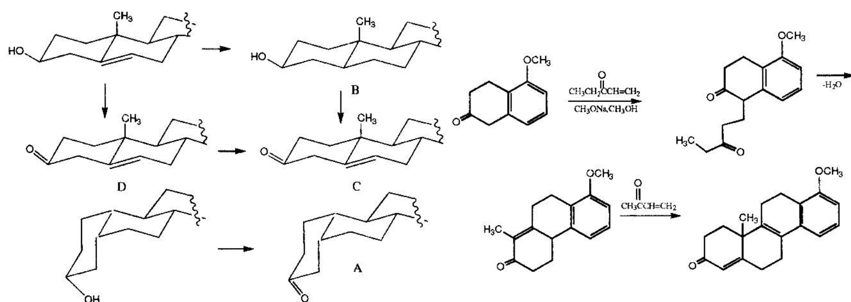
236(B). Konformacinės formulės:



Cholio rūgštis gali veikti kaip emulsiklis ir sudaryti miceles:



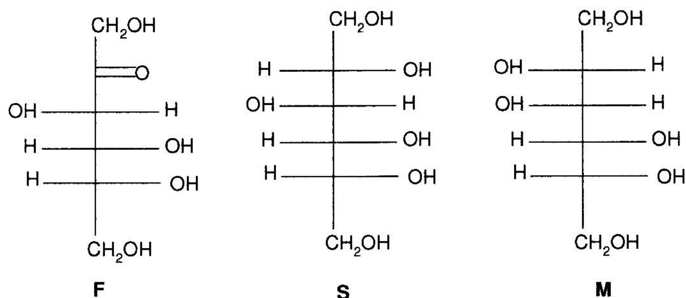
Junginių sintezės schema ir konformacijos:



237(T). 1) B

2) $H_2{}^{17}O$

3)

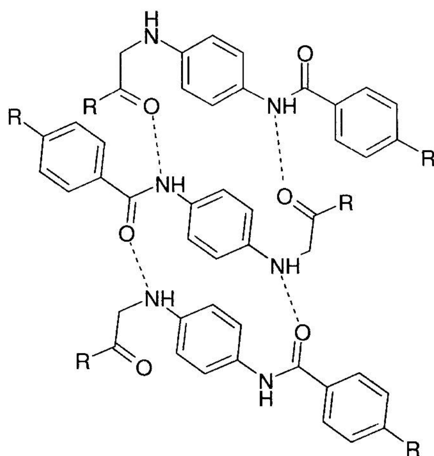


4) M: 7 mol, S: 4 mol

5) Ats.:6,272 mol

238(T).

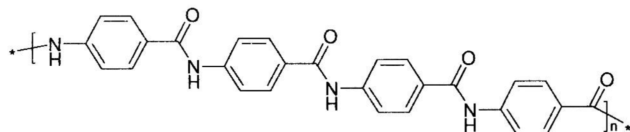
1)



2) Ats.: 0,998

3) Teisingi atsakymai: 1 ir 2

4a)



4b) P_n=25

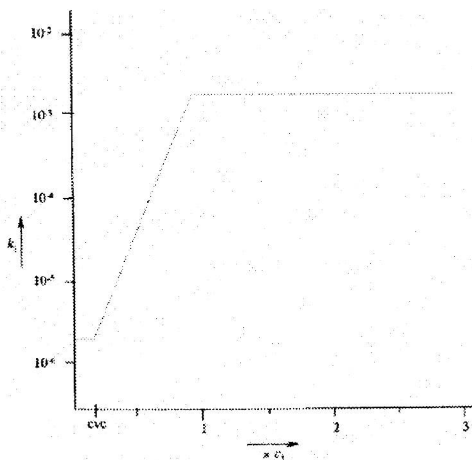
239(T). 1a) Junginys gali turėti 2 izomerus.

b) Trialkilfosfatas B gali turėti 4 stereoizomerus.

2) $H_c = 2$

3) Ats.: 0.213 nm^2

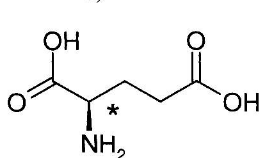
4)

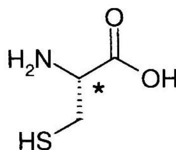


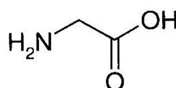
5) Ats.: Nr. 2

240(T). 1 a) 3

b)





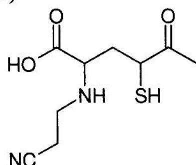


2 a)

Signalai	1	2	3	4/5	6	7
Protonai	OH	NH	CH	CH_2	CH_2	CH_3

b) Ats.: 3

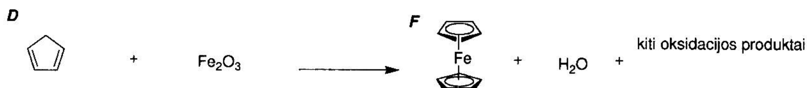
c)



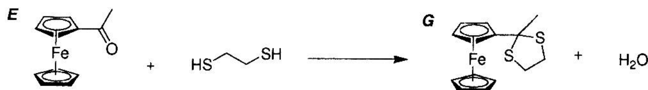
241(L). Junginių raidės nurodytos formulių kairėje pusėje, viršuje.

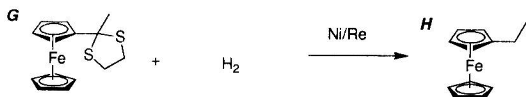


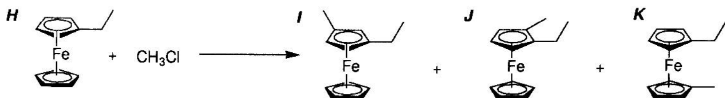




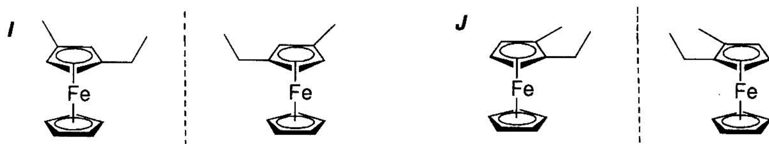








Junginiai ***I*** ir ***J*** yra enantiomerai



Juos galima atskirti chromatografijos būdu panaudojant chiralinį sorbentą.

242(L). 1) a) $\ln (A_0/A_t) = (t/t_{1/2}) \ln 2$,
$t = 2\ t_{1/2}$, $A_0 = 370$ MBq/ml,
$A_t = 92{,}5$ MBq/ml.
b) $\ln (A_0/A_t) = (t/t_{1/2}) \ln 2$,
$t = 61$ diena, $A_0 = 370$ MBq/ml,
$t_{1/2}\,[^{35}S] = 87{,}4$ dienos, $t_{1/2}\,[^{32}P] = 14{,}3$ dienos,
$A_t\,[^{35}S] = 228$ MBq/ml, $A_t\,[^{32}P] = 19{,}2$ MBq/ml.

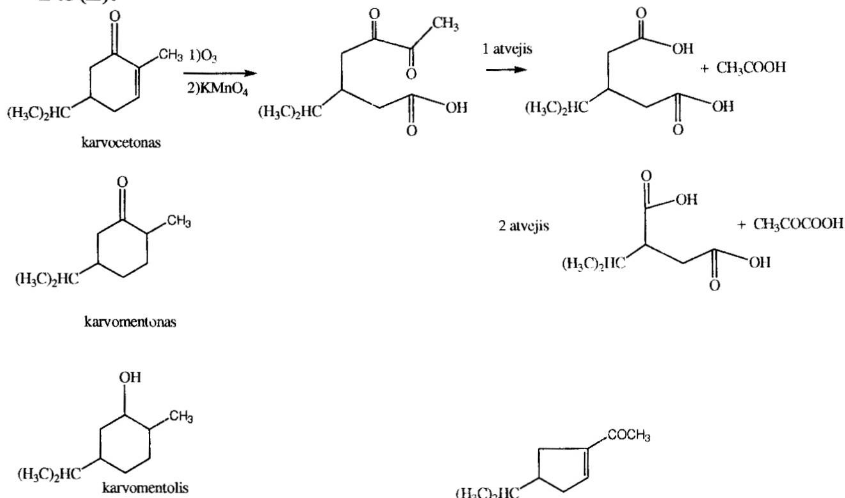
2) Tirpalų savitąjį aktyvumą galima sumažinti juos praskiedžiant.

3) a) Baltymus galima pažymėti ^{35}S, kadangi siera įeina į baltymų sudėtį.

b) DNR galima pažymėti ^{32}P, kadangi fosforas įeina į nukleorūgščių sudėtį.

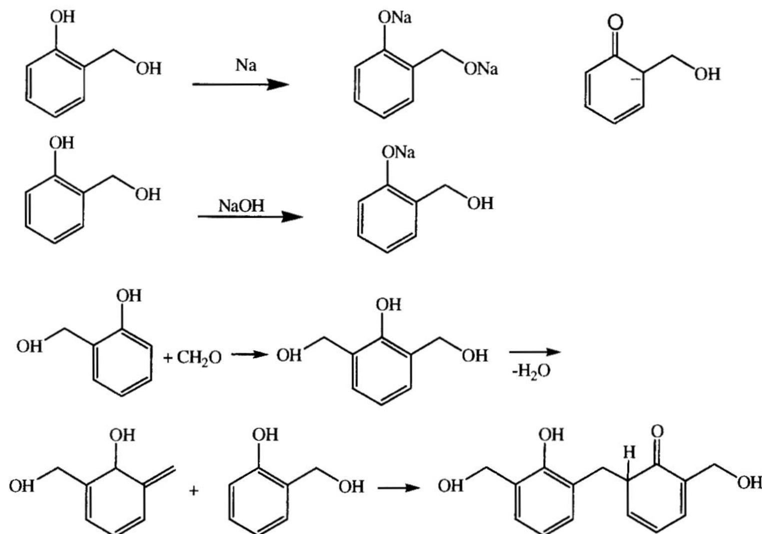
4) Virusams infekuojant bakterijas, į ląsteles patenka virusinė DNR, o didžioji dalis viruso baltymų lieka terpėje.

243(*L*).

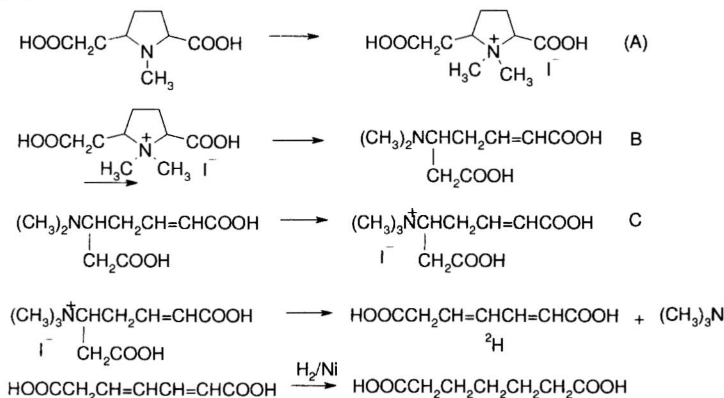


244(B). Apskaičiavę gauname formulę – $C_7H_8O_2$. Iš formulės ir junginio savybių galima teigti, kad tai dihidroksilis alkoholis su benzeno žiedu. Viena OH grupė siejasi su žiedu tiesiogiai (todėl reaguoja ne tik su Na, bet ir su NaOH), kita per CH_2 grandinę. Tai patvirtina ir reakcija su formaldehidu, kurios metu susidaro fenolio–formaldehido dervos. Pakaitų padėtis benzeno žiede nustatoma iš spektrinių duomenų. Žemiau pavaizduoti tik orto-izomerai.

Rezonansinė formulė:



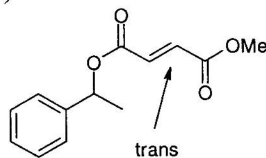
245(*B*).



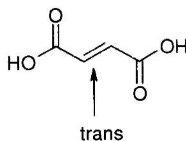
Oksiduojant tropinoną, atsidaro žiedas. Redukuojant tropinona, gaunami du izomeriniai alkoholiai – tropinas ir pseudotropinas, kurie tarpusavyje skiriasi hidroksigrupės *egzo-* ir *endo-* padėtimi. Pirmasis šarminėje terpėje virsta tropinu. Paskutinėje schemoje pateikiama tropinono sintezė iš higrino. Oksidacijos metu atplėšiamas vandenilis, po to vyksta ketono enolizacija ir ciklizacija.

246(T). 1) M_A=234,17g/mol

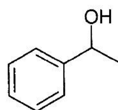
2)



A

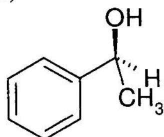


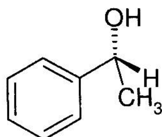
B



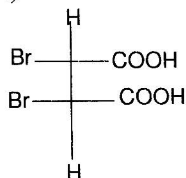
C

3)

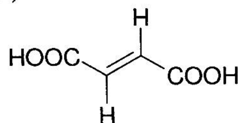




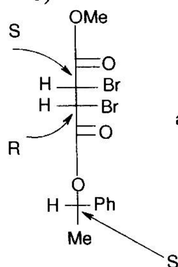
4)



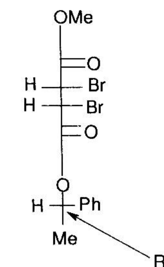
5)



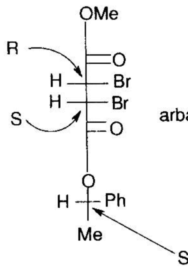
6)



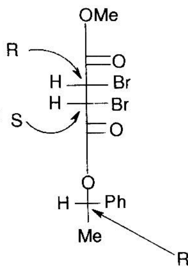
arba



E



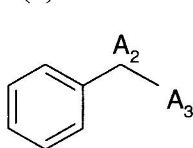
arba

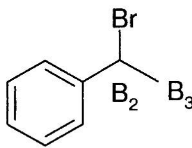


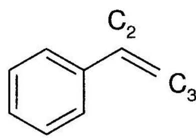
F

7) Ats.: a

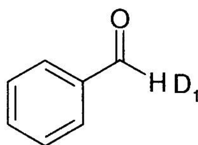
247(*T*).

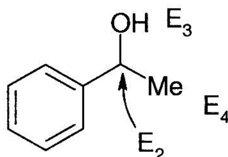


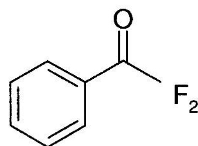




A_1 aromatiniai protonai B_1 aromatiniai protonai C_1 aromatiniai protonai







D_2 aromatiniai protonai D_2 aromatiniai protonai F_1 aromatiniai protonai

248(L).

1) $Q = m(t_2 - t_1) = 2{,}5$ kg $(27 - 15)^oC = 2{,}5$ kg $12\ ^oC = 30$ kcal.

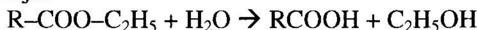
Dribsnių kaloringumas 30 kcal / 9,5 g = 3,16 kcal/g

Sausų dribsnių kaloringumas 3,16 kcal/g x (100/(100-25)) = 4,2 kcal/g

2) Dribsnių kaloringumas yra artimas angliavandenių ir baltymų kaloringumui, taigi, pagrindinės dribsnius sudarančios medžiagos yra baltymai (apie 11 %) ir angliavandeniai (apie 70 %).

3) Jeigu suvalgius dribsnius maistas bus visiškai suvirškintas ir įsissavintas, tai organizme išsiskirs toks pats energijos kiekis. Bet duona, kruopos, miltų gaminiai, dribsniai organizmo įsisavinami tik 85 %.

249(L). Iš uždavinio duomenų galime spėti, kad tirpiklis X yra monokarboksirūgšties esteris. Kaitinant su sieros rūgštimi vyksta hidrolizės reakcija:



$R–COO–C_2H_5 + H_2O \rightarrow RCOOH + C_2H_5OH$

Tokiu atveju pradiniame junginyje yra deguonies (tiek procentų, kiek trūksta iki 100%). Iš elementinės sudėties masės procentais galime nustatyti, kad C:H:O = 5:10:3. Tad molekulinė formulė yra $(C_5H_{10}O_3)_n$. Dydis n=1, nes esant didesniam n medžiaga būtų kieta, tai negalėtų būti tirpiklis. Tad R raide pažymėta molekulės dalis yra C_2H_5O. Kadangi rūgštis optiškai aktyvi, jos formulė:

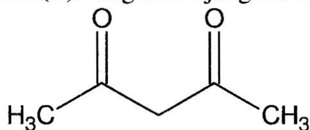
CH_3–CH–COOH
  |
  OH

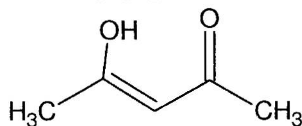


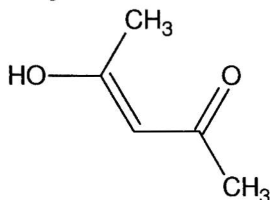
Esterio formulė $CH_3CH(OH)–COO–C_2H_5$

Rūgštis vadinama pieno rūgštimi. Ji randama rūgimo produktuose (rūgštus pienas ir kt.), susidaro raumenyse intensyviai dirbant (dėl jos skauda raumenis).

250(L). Organinio junginio empirinė formulė: $C_5H_8O_2$

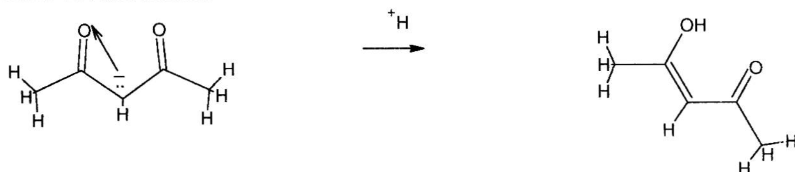




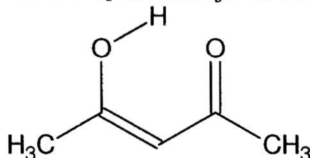


Medžiaga A B C
(pentan-2,4-dionas) ((3Z)-4-hidroksipent-3-en-2-onas) (3E)-4-hidroksi-3-en-2-onas)

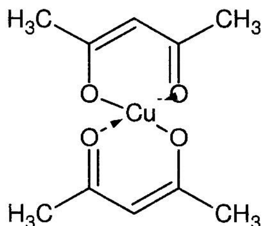
Šis reiškinys vadinamas tautomerija (prototropija), tai persigrupavimas keliaujant protonui. Jis atskyla nuo trečio nuo galo anglies atomo, nes šalia yra elektrofilinės karboksigrupės, ir susidaręs karboanijonas persigrupuoja į anijoną, kurio neigiamas krūvis yra prie elekroneigiamesnio deguonies atomo. Taip susidaro enolinė forma.



B formą stabilizuoja susidaręs šešianaris ciklas:

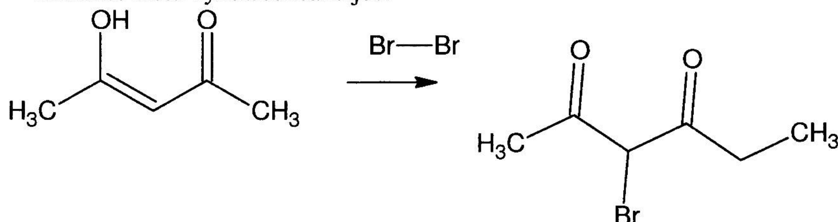


D nuosėdos yra vario komleksinis junginys su šio organinio junginio enoline forma. Iš vario dalies matosi, kad jose yra du ligandai (dvi enolinės formos molekulės)

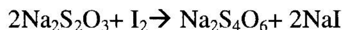


Vyko haloforminė reakcija, geltonos nuosėdos jodoformas- CHI_3. Iš šių nuosėdų galima atpažinti, kad organiniame junginyje yra CH_3CO- ir $CH_3CH(OH)$- funkcinės grupes. Reakcijos metu šios grupės reaguoja su jodu ir skyla į jodoformą ir atitinkamą karboksirūgštį.

Analizės metu vykusios reakcijos:




Br_2+ 2NaI→ 2NaBr+ I_2


$2Na_2S_2O_3$+ I_2→ $Na_2S_4O_6$+ 2NaI

Viso bromo:

n(Br_2)=10,0×0,673=6,73 mmol.

Analizei buvo paimta:

n ($Na_2S_2O_4$) =0,100×11,7=1,17mmol.

Vadinasi, bromo po reakcijos su mišiniu liko 1,17/2=0.585 mmol. Žinant, kad nutitruota tik penktadalis viso tirpalo, tai 0,585×5=2,925 mmol Br_2 liko nesunaudota.

Buvo sunaudota:

n (Br_2) =6,73- 2,925=3,81 mmol.

Apskaičiuojame, kiek buvo įpilta mišinio:

n(acet.) =5,0×0,978/100=0,0489 mol=48,9mmol.

Apskaičiuojame formos A masės dalį:

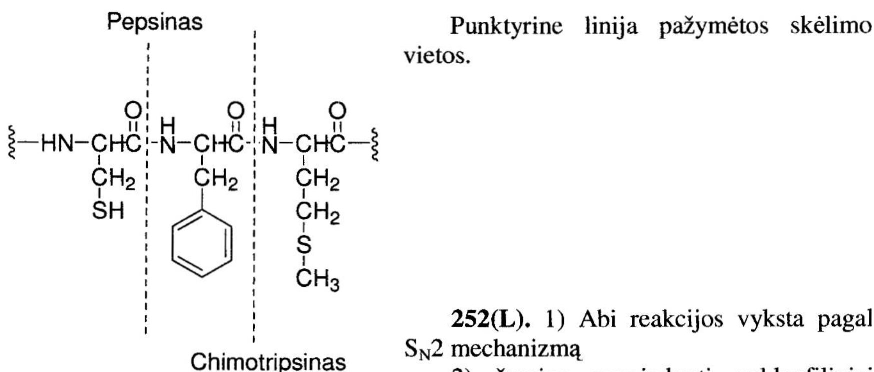
w(A) =1-3,81/48.9=0,922.

251(L). Pirmiausia nustatoma polipeptido seka, tai padaroma surandant persiklojančius fragmentus. Galima susidaryti tokią schemą (⁞ pažymėtos skėlimo vietos):

Pepsinas CysCysAlaCys⁞PheMetMetCys⁞TrpMetCys⁞Tyr

Chimotripsinas CysCysAlaCysPhe⁞MetMetCysTrp⁞MetCysTyr

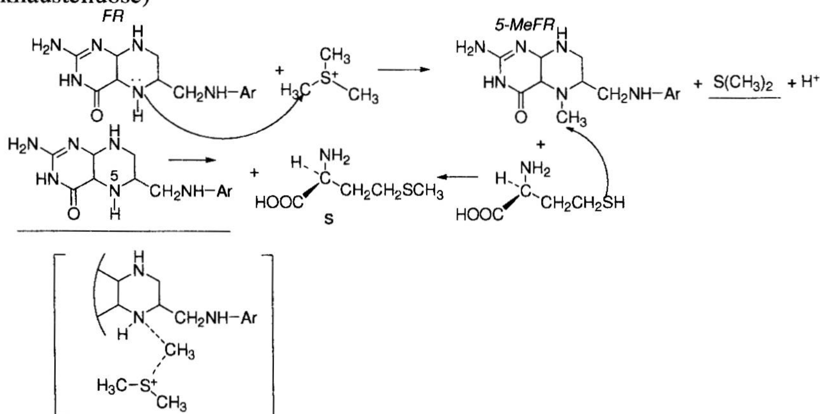
Iš šios schemos matome, kad pepsinas skelia tarp amino rūgščių: CysPhe, CysTrp, CysTyr, o chimotripsinas tarp PheMet ir TrpMet. Kadangi sąlygoje pasakyta, kad abu fermentai skelia lygiai ties tomis pačiomis amino rūgštimis tai aišku, kad jie atpažysta būtent Phe, Trp ir Tyr, skiriasi tik skėlimo pobūdis, pepsinas skaldo peptidinę jungtį esančią atpažįstamos amino rūgšties amino grupės pusėje, o chimotripsinas karboksi grupės pusėje. Dėl to ir susidaro skirtingi produkai.



Punktyrine linija pažymėtos skėlimo vietos.

252(L). 1) Abi reakcijos vyksta pagal S_N2 mechanizmą

2) žemiau pavaizduoti nukleofiliniai centrai (rodyklės pradžia), atakuojamas atomas (rodyklės strėlyte), nueinančios grupės (pabrauktos) reaguojančiose molekulėse ir tarpinių dalelių struktūra (skliausteliuose)



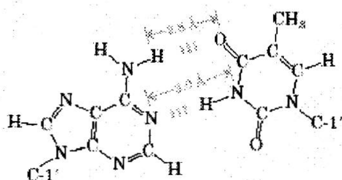
3) Folio rūgštis nėra lengvai nueinanti grupė, todėl N5 atomo protonizacija palengvina grupės nuėjimą

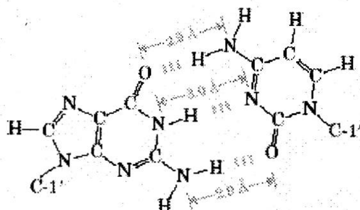
4) Susidariusio metionino konfigūracija (S)

5) Metioninas vandenyje yra vidinės druskos formoje $^{-}OOCCH(^{+}NH_3)CH_2CH_2SCH_3$

6) Galima sulydyti su metaliniu Na, ir paveikus švino(II) acetato tirpalu susidaro juodos spalvos nuosėdos; arba galima atlikti mėginio elementinę analizę sudeginant.

253(L). 1)



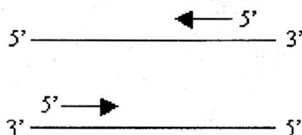


adeninas-timinas guaninas-citozinas

2) Grandinės yra priešingų krypčių.

3) DNR yra stabili ir lengvai kopijuojama, kas yra svarbu genetinės informacijos saugojimui ir perdavimui.

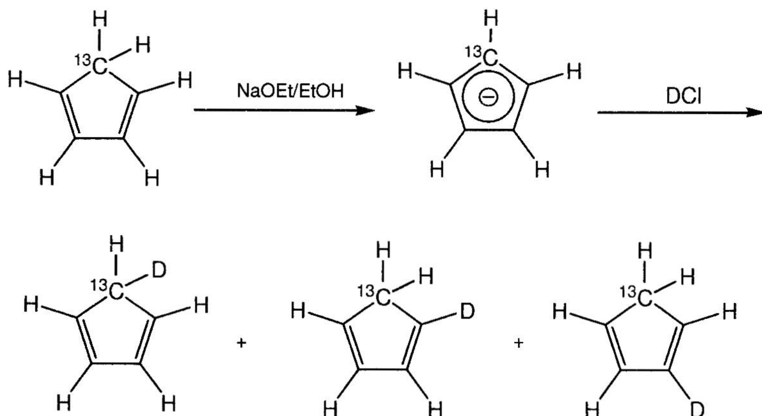
4) DNR polimerazė neturi denatūruoti atskiriant DNR grandines. Pradmenys parenkami remiantis nustatytomis nukleotidų sekomis – vienas pradmuo atitinka tikslinio fragmento pradžią, o kitas – pabaigą.



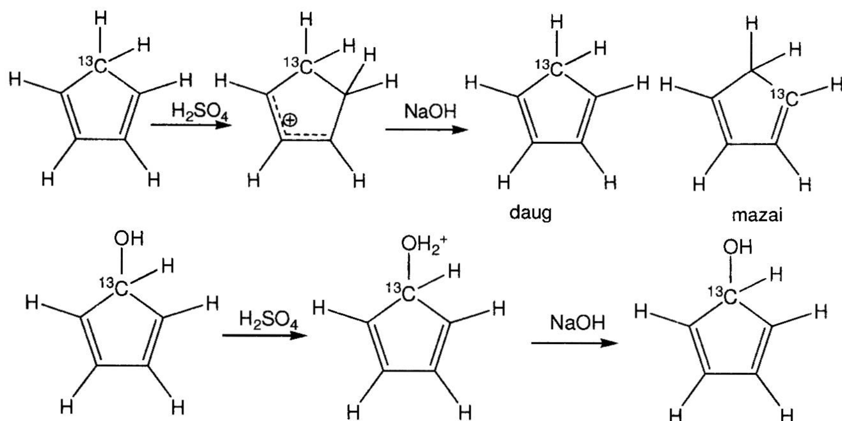
5) 2^{30} kartų.

6) $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ M, nes tolesniam dauginimui neužtektų pradmenų.

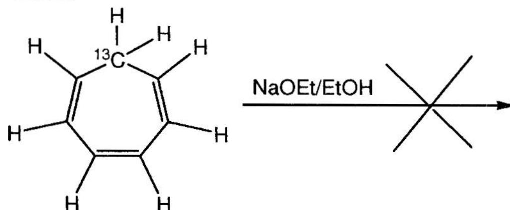
254(L). Bazės iš ciklopentadienas gali lengvai atplėšti protoną susidarant anijonui. Šis anijonas yra palyginus labia stabilus, nes jis aromatinis, t.y. ši tarpinė dalelė ciklinė, struktūra plokščia ir ji turi 6 π elektronus. Kadangi šioje aromatinėje struktūroje visos anglies atomų reaktingumas vienodas(darant prielaidą kad izotopinis anglies atomas neįtakoja cheminės reakcijos greičio, todėl turėtų susidaryti trys izomerai vienodais kiekiais.



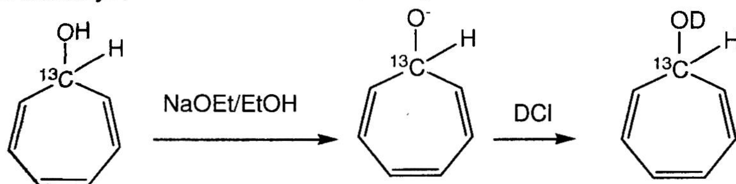
Veikiant rūgštimi reakcija vyksta analogiškai, be to reikia pastebėti, kad šiuo atveju protonas lengviau atplėšiamas nuo anglies, o ne nuo deguonies atomo.



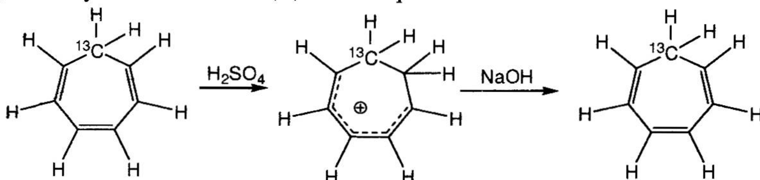
Šiais dviem atvejais protonizacija vyksta labai sunkiai, todėl ciklopentadienas šiek tiek izomerizuosis.



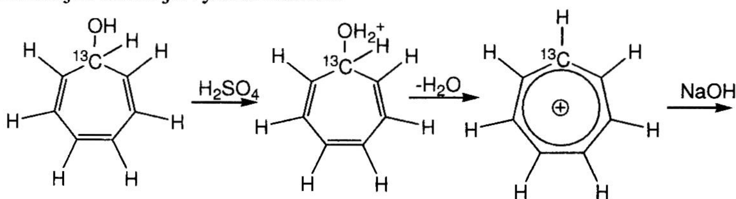
Šiuo atveju reakcija visai nevyks, nes atplėšiant protoną nuo izotopu žymėtos anglies susidarytų antiaromatinė sistema, kuri yra destabilizuota.

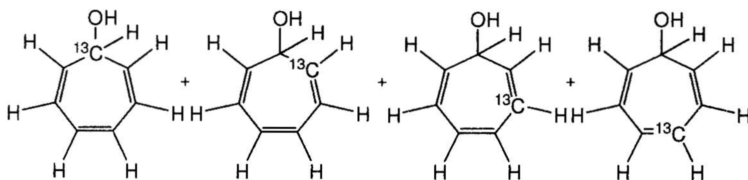


Šiuo atveju dalinai vyks protono atplėšiamo iš hidroksigrupės OH reakcija, todėl susidarys ir deuteruotas 2,4,6-cikloheptatrien-1-olis.



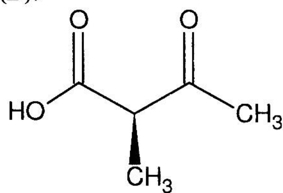
Šiuo atveju konjuguotų dvigubų ryšių sistema gali būti protonizuota, tačiau protonizacijos reakcija vyksta sunkiai.



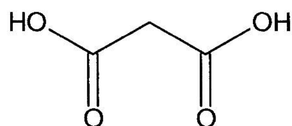


Šiuo atveju protonizuojasi cikloheptatrienolio deguonies atomas, tada atskylant vandens molekulei susidaro palyginus labai stabilus tropilio katijonas. Tai yra ciklinė plokščia sistema, turinti 6 π elektronus, todėl šis katijonas yra aromatinis.

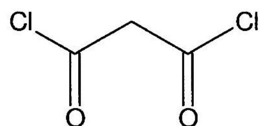
255(B).



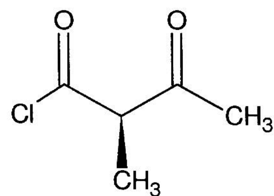
B



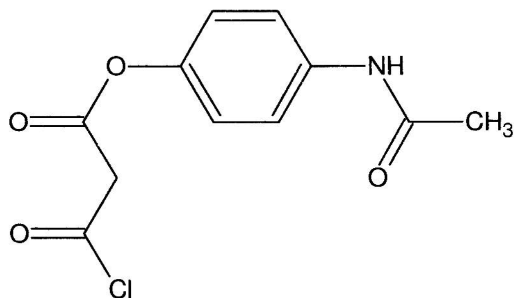
C



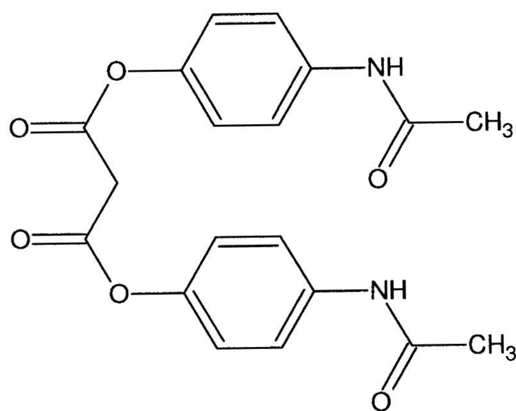
D



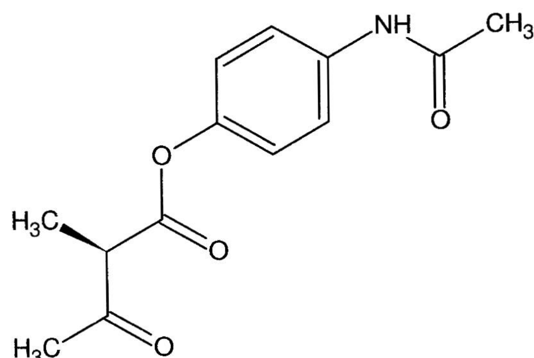
E



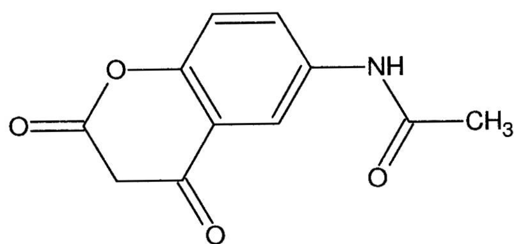
F



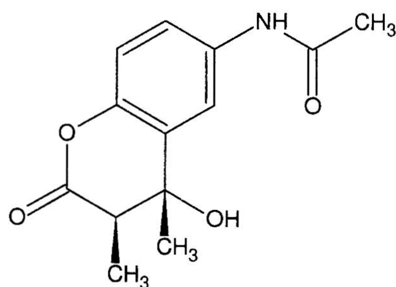
G



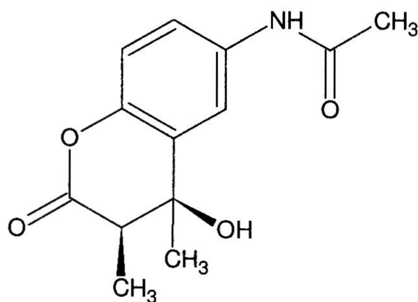
H



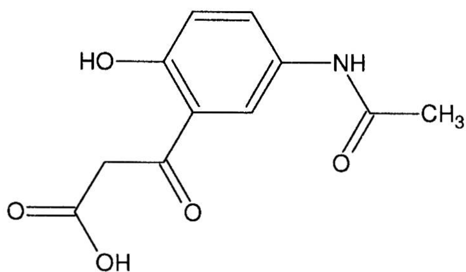
I



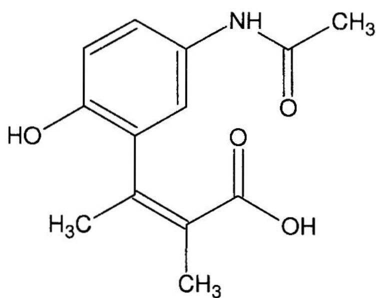
J



K



L

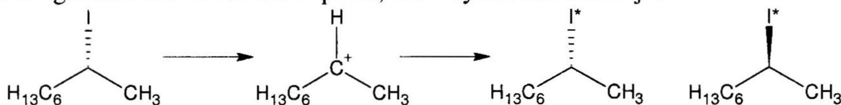


M

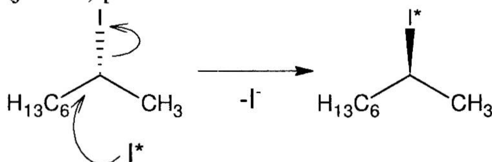
$AlCl_3$ yra katalizatorius. Jis veikia kaip Lewis'o rūgštis, stabilizuodama tarpinį karbokatijoną.

HF+SbF_5 yra superrūgštis, kuri taip pat stabilizuoja tarpinį karbokatijoną.

256(B). 1). Tai, kad savitasis poliarizuotos šviesos sukimo kampas keičiasi, neatmeta nė vieno galimo mechanizmo S_N1 atveju plokščią karbokatijoną jodido jonas gali atakuoti iš bet kurios pusės, todėl vyksta racemizacija.



S_N2 mechanizmo atveju jodido jonas atakuoja iš priešingos nueinančiai grupei (jodidui) pusės.



Formaliai radioaktyvus jodas nesiskiria nuo "paprasto" jodo, todėl susidaro pradinio junginio enantiomeras, tad vyksta racemizacija.

2) Duomenys, jog racemizacija vyksta dvigubai geičiau nei pakeitimas radioaktyviu jodu, rodo, jog reacija vyksta pagal S_N2 mechanizmą. Šiuo atveju susidaro pradinio junginio pažymėtas enantiomeras. Tada, kai pusėje pradinio junginio bus radioaktyvi jodo žymė įvyks visiška racemizacija.

3) Visiškai pasibaigus reakcijai, sukimo kampas bus lygus nuliui.

4) Vandeninė fazė turės neorganinės NaI druskos (tiksliau, NaI ir $NaI^{\bullet}$mišinio).

Vanduo turi būti šaltas:

a) Kai reakcijos mišinys praskiedžiamas šaltu vandeniu, temperatūra nukrenta ir reakcija praktiškai sustoja.

b) alkiljodidai yra labai reaktyvūs, todėl šaltame vandenyje išvengiama hidrolizės.

5) Kai reakcija atliekama metanolyje, jis gali būti ne tik tirpiklis, bet ir nukleofilas, reakcijos metu susidarys 2-metoksioktanas, kurio savitasis sukimo kapas nėra toks pat, kaip ir 2-jodoktano. Tokių dviejų konkuruojančių reakcijų metu sukimo kampas kis netiesiškai.

6) NaI koncentracija yra pastovi, todėl racemizacijos reakcija gali būti apibrėžta kaip pseudopirmojo laipsnio:

$k' = \ln c_0/c)/t$, ir $k = k'/[NaI^{\bullet}]$

$k' = 5E\text{-}5$, ir $k = 0{,}03057$

257(T). 1)

$$\Delta G' = \Delta G^{\circ\prime} + RT \ln \frac{c(ADP^{3-})/(1\ mol/L^{-1}) \cdot c(HPO_4^{2-})/(1\ mol/L^{-1})}{c(ATP^{4-})/(1\ mol/L^{-1})}$$

$$= -30500\ J\ mol^{-1} + 8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \cdot 298.15\ K \cdot \ln(0.00025 \cdot 0.00165 / 0.00225)$$

$$= -30.5\ kJ\ mol^{-1} - 21.3\ kJ\ mol^{-1}$$

$$= -51.8\ kJ\ mol^{-1}$$

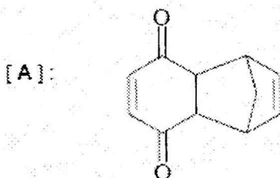
2) Pusiausvyros konstanta: 0.0038, santykis = $6.3 \cdot 10^{-6}$

3) $\Delta G^{0'}$= -16,7 kJ/mol, Pusiausvyros konstanta: 843, santykis: 7587

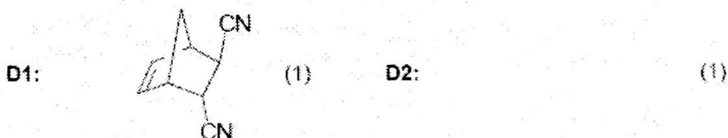
4) a) m= 37,8 kg/diena, b) m=26,9 g, c) Šildo žmogaus kūną.

5) a) n=31, b) n=718

258(T). 1)



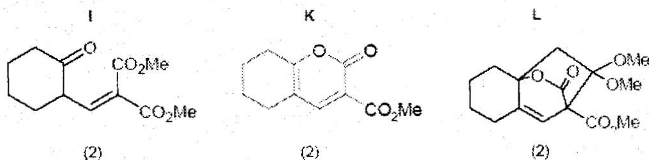
2)



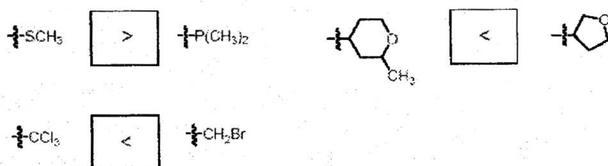
3) Teisnga struktūra B

4) taip, ne, ne, taip, ne, negalima pasakyti.

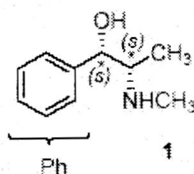
5)



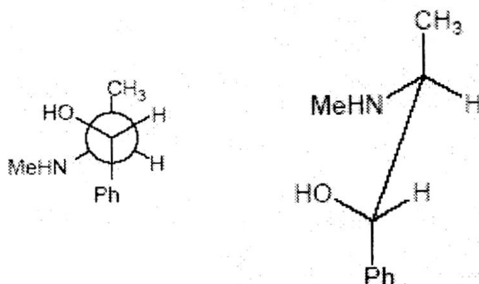
259(T). 1)



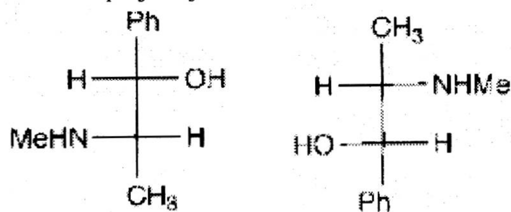
2)



3) Njumeno projekcijos:



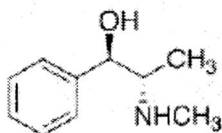
Fisherio projekcijos:



4)

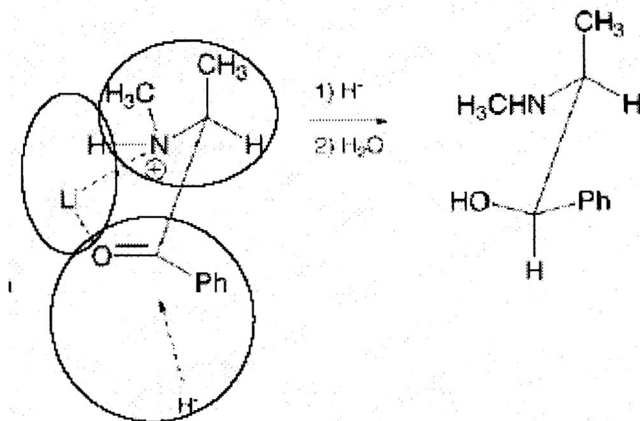


5 a)

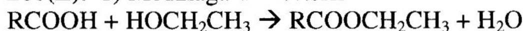


b) taip, ne, taip, ne.

c)



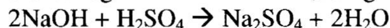
260(L). 1) Medžiaga Y – esteris

$RCOOH + HOCH_2CH_3 \rightarrow RCOOCH_2CH_3 + H_2O$ 

2) Sieros rūgštis – katalizatorius.

3) Rūgštims neutralizuoti sunaudota 1 mol/l × 0,082 L = 0,082 mol NaOH

Sieros rūgšties buvo 2 ml × 1,838 g/ml × 0,96: 98 g/mol = 0,036 mol

$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ 

Sieros rūgščiai neutralizuoti sunaudota 0,036 mol ×2 = 0,072 mol NaOH

Vadinasi, karboksirūgščiai X neutralizuoti sunaudota 0,082-0,072=0,01 mol NaOH

$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$ 

Taigi, karboksirūgšties X buvo 0,01 mol perteklius.

X junginio molinę masę pasižymime x.

Esterinimo reakcijoje dalyvavo (14,64/x)–0,01 mol junginio X

Esterio molinė masė x+28 (nes atskyla vienas H ir prisideda OCH_2CH_3 grupė)

Esterio molių skaičius 16,5/(x+28)

Sureagavusios rūgšties kiekis moliais lygus susidariusio esterio kiekiui moliais:

$$\frac{14{,}64}{x} - 0{,}01 = \frac{16{,}50}{x+28}$$

Gauname kvadratinę lygtį, kurios vienas sprendinys lygus 122, kitas –336. Molinė masė negali būti neigiama, vadinasi, karboksirūgšties molinė masė 122.

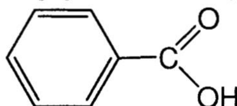
4) Pradinis rūgšties X kiekis moliais 14,64 g / 122 g/mol = 0,12 mol

Alkoholio kiekis moliais 52,4 ml ×0,790 g/ml /46 g/mol = 0,9 mol

Alkoholio buvo didelis perteklius, vadinasi išeigą reikia skaičiuoti pagal rūgštį X.

Esterio galėjo susidaryti 0,12 mol.

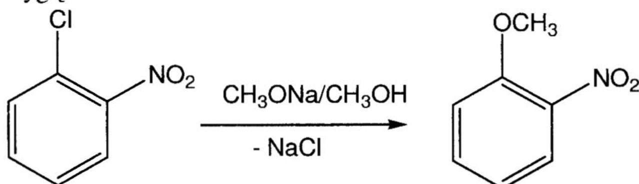
Realiai jo susidarė 16,50 g /(122+28) = 0,11 mol.
Išeiga 0,11 mol / 0,12 mol = 0,92 = 92%
5) Junginys X – karboksirūgštis, kurios molinė masė 122 g/mol
R–COOH
Grupės COOH molinė masė 45, tad radikalo R – 77.
77/12 = 6,42
Vadinasi, radikale R negali būti daugiau kaip 6 C atomai.
6× 12 = 72, tad vandeniliams lieka 5
R galėtų būti C_6H_5
Rūgšties molekulinė formulė C_6H_5COOH arba $C_7H_6O_2$, struktūrinė formulė



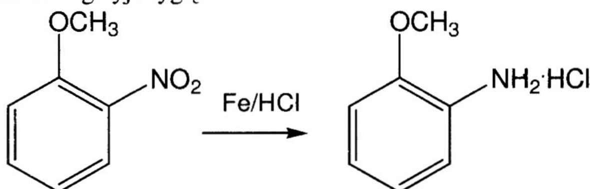
Pavadinimas benzenkarboksirūgšis.

261(L).

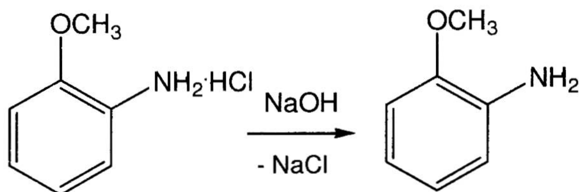
1)Parašome o-nitrochlorbenzeno, natrio metoksido formules ir reakcijos tarp jų metanolyje lygtį:



2)Parašome gautojo tarpinio junginio reakcijos su geležies drožlėmis praskiestoje druskos rūgštyje lygtį:



3)Parašome amino druskos (hidrochlorido) reakcijos su natrio hidroksido tirpalu lygtį:



Sulyginus duotus sąlygoje [1]H BMR spektro duomenis su gautojo junginio struktūra matyti, kad jie gerai sutampa: singletas prie δ_1 3,73 m.d. (2H) atitinka du aminogrupės H atomus (protonus); singletas prie δ_2 3,85 m.d. (3H) atitinka tris metilgrupės H atomus; multipletas prie δ_3 6,8 m.d. (4H) atitinka keturis aromatinio žiedo H atomus. Pirmieji du signalai yra singletai (po vieną aštrią smailę), kadangi H atomai neturi šalia (prie kaimyninio anglies atomo) esančių H atomų, o aromatiniame žiede visi H atomai kaip tik turi tokius kaimyninius H atomus. Todėl dėl tokių atomų tarpusavio sąveikos ir stebimas pakankamai sudėtingas jų signalas – multipletas.

4) Junginių pavadinimai.

Galutinis junginys: 2-metoksianilinas, kitaip o-metoksianilinas arba o-anizidinas.

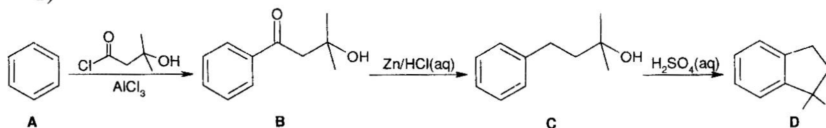
Amino druska – hidrochloridas, pvz., 2-metoksianilino hidrochloridas.

Tarpinis junginys: 1-metoksi-2-nitrobenzenas, kitaip o-metoksinitrobenzenas arba metil-2-nitrofenileteris.

262(L).

A	3-Hidroksi-3-metilbutano rūgšties chloranhidridas	B
	O, Cl, OH	O, OH
C	Benzilo alkoholis	D
OH	OH	

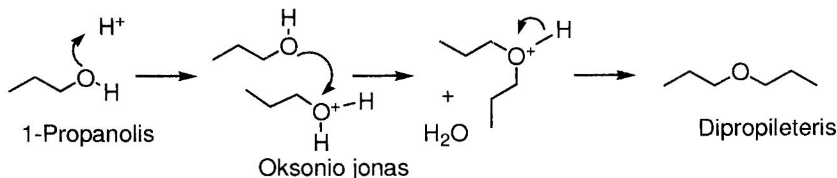
1)



2) Elektrofilinio pakeitimo reakcija. $AlCl_3$ naudojamas kaip katalizatorius.

3) Tretinis karbokatijonas. Orto padėtis.

263(L). Schemiškai pavaizduotas eterio susidarymo mechanizmas:



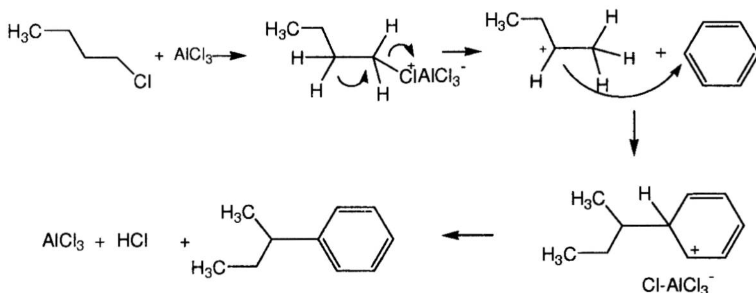
1) Protonizuojamas deguonies atomas, nes turi 2 laisvąsias elektronų poras. Alkoholis yra protono akceptorius – bazė. Deguonies atomas oksonio jone turi 8 valentinius elektronus.

2) Atakuojamas 1-asis anglies atomas. Jei atakuotų alkoholis protoną susidarytų tas pats oksonio jonas.

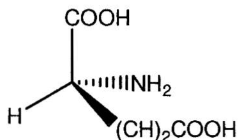
3) Rūgštis katalizuoja šią reakciją – 1-ojoje stadijoje protonas panaudojamas, o 3-ojoje išlaisvinamas.

264(L).

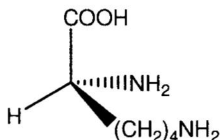
A	H_3C Cl	**B**	H_3C CH_3
C	H_3C OH	**D**	O H_3C OH H_2O
E	O H_3C Cl	**F**	O CH_3
G	CH_3		



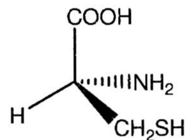
265(L). 1)



S-glutamo r.
(L-glutamo r.)



S-lizinas
(L-lizinas)



R-cisteinas
(L-cisteinas)

2) Sąlygoje duota L=0,91, tai D=1-0,91=0,09, šias reikšmes įstatome į duotą formulę:

$$t = \frac{1}{2*10^{-5}}\ln\left(\frac{1+\frac{0.09}{0.91}}{1-\frac{0.09}{0.91}}\right) \quad t = \frac{1}{2*10^{-5}}\ln\left(\frac{1.099}{0.901}\right) \quad t = 9932 \approx 10000$$

Atsakymas: ≈10000 metų

Pertvarkome duotą sąlygoje lygtį.

$$\ln\left(\frac{1+\frac{D}{L}}{1-\frac{D}{L}}\right) = 2*10^{-5}t \quad \frac{1+\frac{1-L}{L}}{1-\frac{1-L}{L}} = e^{2*10^{-5}t} \quad \frac{1}{2L-1} = e^{2*10^{-5}t} \quad L = \frac{1}{2e^{2*10^{-5}t}} + \frac{1}{2}$$

$$L = \frac{1}{2e^{2*10^{-5}*400000}} + \frac{1}{2} = 0.500167$$

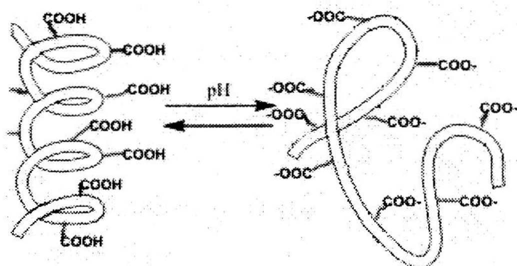
Šio metodo trūkumas yra tas, kad nusistovėjus pusiausvyrai t.y. susidarius racematui, enantiomerų kiekiai yra lygūs ir nebekinta. Taigi apie prabėgusi laiką nieko neįmanoma pasakyti.

Praėjus 400000 metų L-amino r. dalis bus 0,500167, t.y. mišinys vis labiau artėja į racematinį būvi, ir skaičiavimams nebetinka.

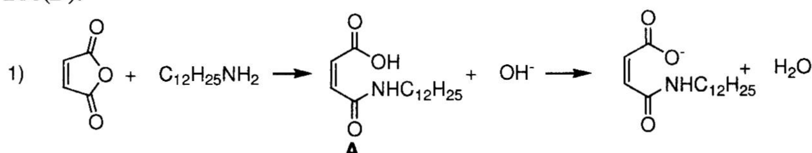
3) Dauguma polipeptidų tirpale gali egzistuoti dviejose formose: netvarkingai susisukusi tiesinė molekulė ir α-spiralė

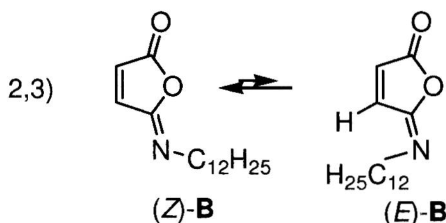
Chirališkumu gali pasižymėti ne tik atskiri atomai, bet ir sudėtingesnės struktūros – spiralės, kurios gali būti dešiniojo arba kairiojo sukimo. Taigi netvarkingai susisukusio polipeptido optinis aktyvumas priklausys tik nuo jį sudarančių aminorūgščių, tuo tarpu α-spiralės optinį aktyvumą dar lems ir α-spiralė. Glu turi šoninėje grandinėje karboksirūgšties liekaną, kuri žemame pH yra protonizuota ir krūvio neturi. $(Glu)_n$ polipeptidas tokiomis sąlygomis sudaro α-spiralę (forma A). Kylant pH karboksigrupės deprotonizuojasi ir įgyja neigiamą krūvį. Neigiamai įkrautos šoninės amino rūgšties grupės stumia viena kita ir suardo

α-spiralę. Ir atvirkščiai $(Lys)_n$ gali turėti teigiamai įkrautą šoninę grupę, todėl esanr didelėms pH reikšmėms egzistuoja α-spiralė, o žemame netvarkingai susisukusios tiesinės molekulės (forma B).



266(*B*).

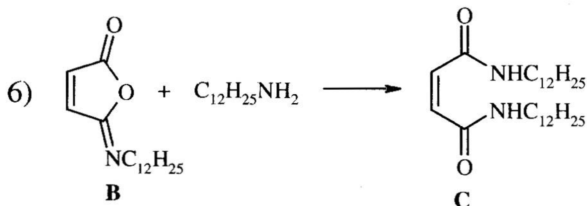


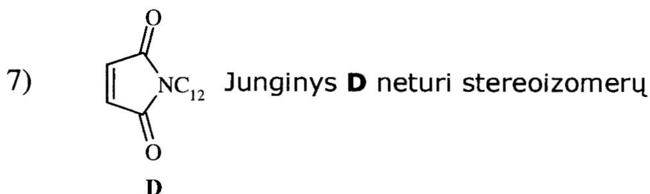


4) (*Z*) – signalai 2, 5, 7; (*E*) – 1, 4, 6; (*Z*)+(*E*) – 3.

5) K_{70} = 0.134, K_{110} = 0.103 (pusiausvyrai *b* dalyje).

$$\ln\frac{K_{110}}{K_{70}} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{70+273} - \frac{1}{110+273}\right),\ \Delta H = -7180\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}.$$

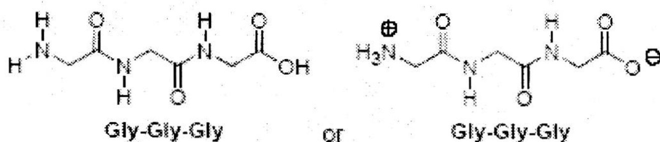




267(T). 1) C>B>A

2b)

3).

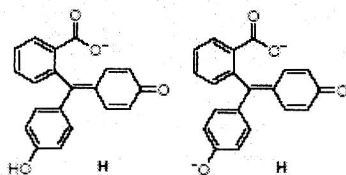


4) Galimi 27 tripeptidai

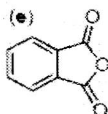
5) Iš jų 26 optiškai aktyvūs. Optiškai neaktyvus - H_2N-GGG-OH

6) F>D>E

7)

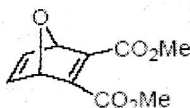


8)



268(T).

1)

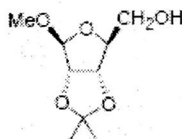


2) Visi 4 teiginiai yra teisingi

3) 12.1:87.9 arba 12.2:87.8

4) a) Teisingas, b) Teisingas, c) Neteisingas

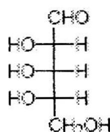
5)



6)

C-1: **S** ; *C-2:* **S** ; *C-3:* **R** ; *C-4:* **S** .

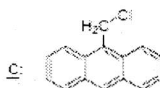
7)

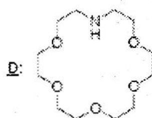


8) 2^5

269(*T*)

1)





2) (d)

3) (a)

4) (a)

5)



6) trans

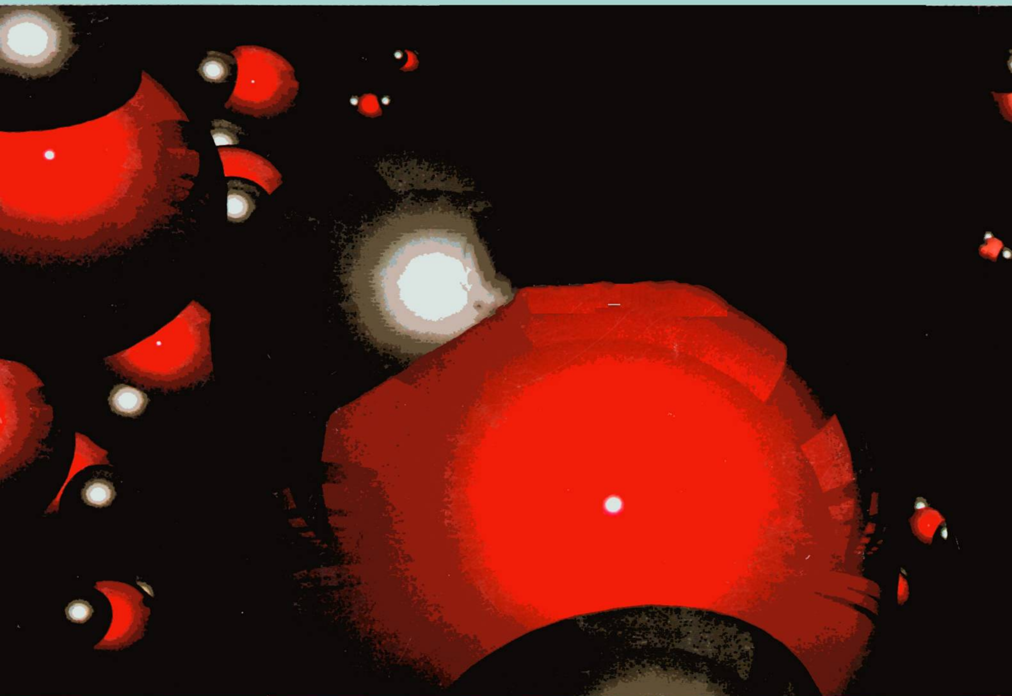
7) (b)

8) (b)

Ši knyga yra projekto „Vaikų ir jaunimo akademinė pažanga – Nacionalinė moksleivių akademija", kurį finansuoja Europos Sąjungos socialinis fondas ir iš dalies Lietuvos Respublika, leidinys. Svarbiausias projekto tikslas – sudaryti sąlygas itin gabiems, aukštų akademinių laimėjimų turintiems vaikams tobulėti, nuolat teikiant jiems akademinių išbandymų ir iššūkių, ugdytis gebėjimus ir įgūdžius, kurių jie neturi galimybės įgyti įprastų pamokų metu.

Nacionalinėje moksleivių akademijoje (NMA) gabūs Lietuvos vaikai per sesijas ir nuotoliniu būdu gilina matematikos, chemijos, informatikos, lietuvių filologijos, ekonomikos ir fizikos žinias. Mokinių grupėms vadovauja dėstytojai ir mokytojai iš Lietuvos ir užsienio mokslo įstaigų. Daugiau informacijos apie šį projektą galite rasti interneto svetainėje http://nmakademija.ktug.lt.

Knygos sudarytojai Vilniaus universiteto prof. habil. dr. Eugenijus Butkus, moksleivių chemijos olimpiadų 2003m. nugalėtojai, dabar Vilniaus universiteto studentai Vaidotas Navickas ir Paulius Lukas Tamošiūnas surinko ir susistemino Lietuvos, Baltijos šalių ir tarptautinių chemijos olimpiadų, vykusių 2000–2005 metais, uždavinius. Uždavinyną sudaro neorganinės chemijos ir bendrosios bei organinės chemijos skyriai. Rinkiniu moksleiviai gali naudotis ir savarankiškai, nes pateikiami uždavinių sprendimai.



ISBN 9955-9894-2-4